Ueber das

optische Drehungsvermögen des Kamphers.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

genehmigt

und

NEBST DEN ANGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 18. Juni 1892

von

Hans Vogel

aus Berlin.

OPPONENTEN:

Herr Richard Utech Dr. phil.
„ Uli Brüstlein Kgl. Reg.-Bauführer
„ Benno Wandolleck Dr. phil.

BERLIN.

Druck von Jacoby & Comp., Berlin C., Poststrasse 27.

1892.

Seinen innigst geliebten Eltern

als schwaches Zeichen

der

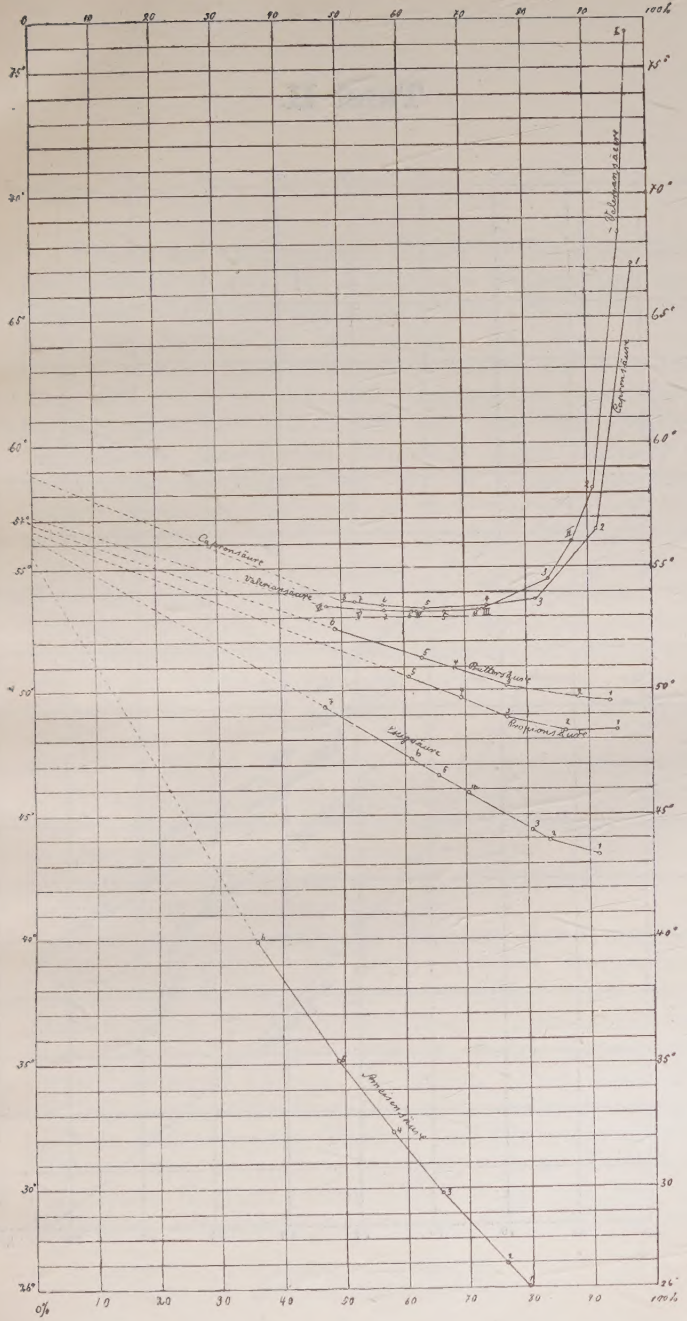
Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

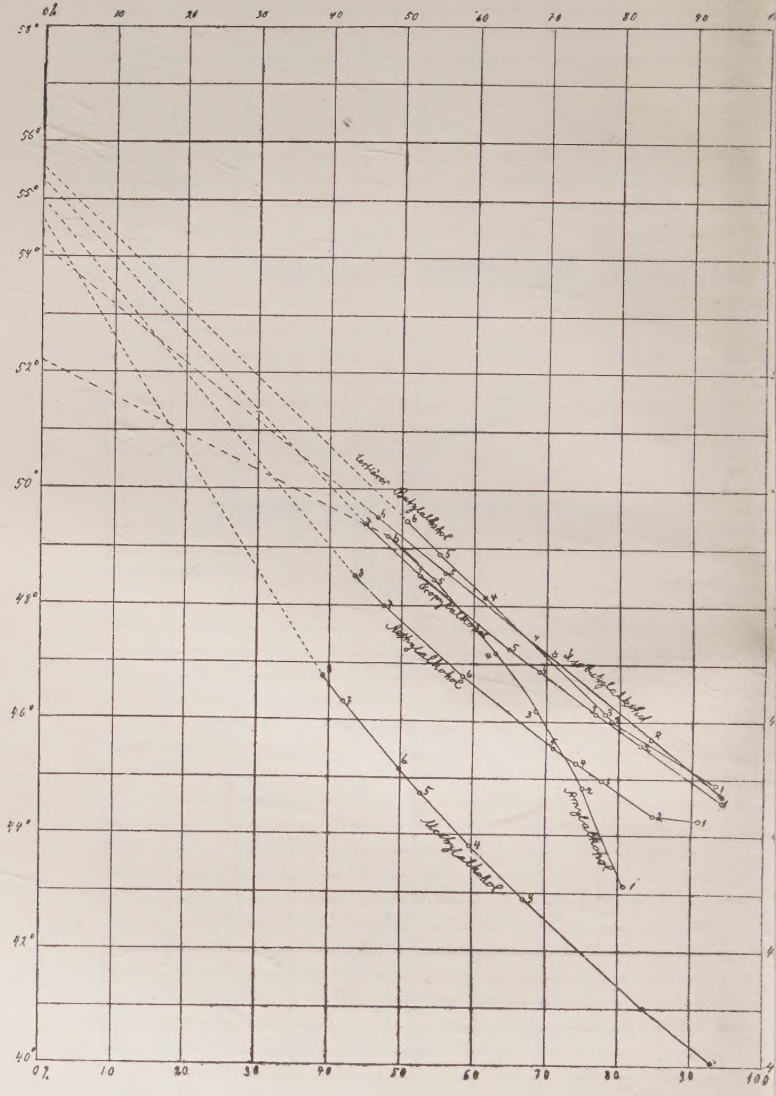
vom

Verfasser.

Tafel I.


Capronsäure
Valeriansäure
Buttersäure
Propionsäure
Essigsäure
Ameisensäure

Tafel II.



Schon zu wiederholten Malen ist das specifische Drehungsvermögen des Kamphers Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. So hatte sich Biot mit demselben beschäftigt, nachdem er auf Grund seiner mannigfachen Arbeiten auf dem Gebiete der optischen Aktivität organischer Substanzen zu dem Resultat gekommen war, dass eine einzelne beobachtete specifische Drehung eines Körpers in beliebigem Lösungsmittel bei beliebiger Koncentration desselben keineswegs auch das wirkliche Rotationsvermögen des Körpers anzeige. Vielmehr gewann er die Ueberzeugung, dass der gefundene Wert für $(\alpha)_D$ sowohl von der Koncentration der Lösung, als auch vom Lösungsmittel selbst abhinge. Zur Aufklärung dieser beiden letzteren Punkte, und um ferner festzustellen, ob etwa jedem aktiven Körper[1]) für jedes Lösungsmittel ein besonderes specifisches Drehungsvermögen zukomme, oder ob der Wert für das specifische Drehungsvermögen des aktiven Körpers aus allen Lösungsmitteln sich gleich ergebe, unternahm er Versuche, bei denen er Kampher in Essigsäure und Alkohol auflöste. Dieselben führten aber für die zuletzt angedeuteten Punkte zu keinem entscheidenden Resultate.

Die wahre specifische Rotation des Kamphers wurde erst später von Prof. Landolt festgestellt, welcher durch seine Untersuchungen, nach Biot's Andeutungen, überhaupt den Weg vorgezeichnet hat, das optische Verhalten aktiver, fester Körper aus ihren Lösungen kennen zu lernen. Prof. Landolt[2]) bestimmte zuerst direkt das Rotationsvermögen einiger aktiven Flüssigkeiten (Rechts- und Linksterpentinöl; Nicotin und weinsaures Aethyl). Dann stellte er mit diesen Körpern unter Anwendung mehrerer indifferenter Lösungsmittel verschiedene Reihen von

[1]) Landolt: opt. Drehungsvermögen 61.
[2]) Landolt: opt. Drehungsvermögen 62.

Lösungen dar. Die einzelnen, aus den beobachteten Werten abgeleiteten Grössen für $(\alpha)_D$ wurden in ein Koordinatennetz als Ordinaten, die dazu gehörigen Procentgehalte an inaktivem Lösungsmittel in dasselbe als Abscissen eingetragen. Aus dem Verlauf der gefundenen Kurven liessen sich Interpolationsgleichungen ableiten, welche den Einfluss des Lösungsmittels auf die ursprüngliche Rotation bei zunehmender Verdünnung ausdrücken.

Es fand sich nun, dass die aus dem Versuche berechnete specifische Rotation mit der direkt beobachteten fast genau übereinstimmte. Somit war die wertvolle Möglichkeit gegeben, auch das specifische Drehungsvermögen fester Substanzen, welches sich der direkten Beobachtung entzieht, auf einem Umwege durch Ermitteln oben erwähnter Drehungskurven zu bestimmen. Hinreichend genaue Resultate erreicht man bei dieser Methode aber nur, sofern man imstande ist, genügend koncentrierte Lösungen herzustellen.

Diese Methode[3]) benutzte Prof. Landolt zur Bestimmung der specifischen Rotation des Kamphers, dessen optisch zweiaxige Krystalle in Form von dünn geschliffenen Platten, kein Drehungsvermögen zeigen, wie schon Biot beobachtet hatte. Prof. Landolt reinigte den Kampher durch Destillation und benutzte eine Anzahl beliebiger, reiner Präparate als Lösungsmittel für seine Versuche, aus welchen er das Drehungsvermögen des Kamphers im Durchschnitt zu

$$A_D = 55{,}4^0$$

mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 0,4° fand.

Da ich mich schon im Sommersemester 1890 mit Polarisationserscheinungen organischer Körper beschäftigt hatte, schlug mir im Herbst 1890 mein hochverehrter Lehrer Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Landolt vor, diese Versuche wieder aufzunehmen, weil nach neuerdings angestellten Untersuchungen über die quantitative Bestimmung des Kamphers aus Benzollösungen von Förster[4]) nachgewiesen worden war, dass durch die Destillation des Kamphers derselbe zu einem kleinen Teile zersetzt würde, mithin die vorangegangenen Versuche vielleicht eine Aen-

[3]) Landolt: opt. Drehungsvermögen 79.
[4]) Foerster: Berichte 23, 2981.

derung erfahren könnten. Als Lösemittel sollten die homologen Reihen der Fettsäuren und Alkohole dienen, um deren Einfluss auf das Rotationsvermögen des Kamphers zu bestimmen.

Die Versuche wurden im chemischen Laboratorium der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin während des Wintersemesters 1890/1 und des Sommersemesters 91 unter Anleitung des Herren Geheimrates Landolt angestellt, der mich durch sein gütiges Entgegenkommen und durch bereitwilligste Ueberweisung aller nötigen Hilfsmittel sehr in meiner Arbeit gefördert und mich zum grössten Dank verpflichtet hat.

Zur Ablesung der Drehungswinkel, welche in einer Dunkelkammer gemacht worden sind, diente ein kleiner Laurent'scher Halbschattenapparat aus der Werkstatt von Schmidt und Haensch zu Berlin, der das Einlegen von 2 dem langen Beobachtungsröhren gestattete. Seine Kreisskala war in ganze Grade geteilt; mit Hilfe eines Nonius konnten zehntel Grade abgelesen und ungefähr zwanzigstel Grade noch geschätzt werden. Als Lichtquelle diente eine Bunsen'sche Gaslampe, welche durch geschmolzenes Chlornatrium, das in einem Körbchen von Platindraht befestigt wurde, ein kräftiges, monochromatisches Licht ausstrahlte.

Es wurden zu jeder Untersuchung wenigstens 40 Beobachtungen gemacht und auf die beiden um 180° entfernten Nullpunkte der Kreisskala gleichmässig verteilt. Die Hälfte dieser Ablesungen erstreckte sich auf die Feststellung der Nullpunkte, die andere auf die Ablesung der sich aus den Lösungen ergebenden Winkel. Waren die Lösungen etwas trübe, welcher Fall besonders häufig bei stärkerer Koncentration eintrat, so wurde die Anzahl der Ablesungen bei den Lösungen auf 30, beziehungsweise 40 gesteigert, um möglichst von Beobachtungsfehlern frei zu werden.

Wie weit die einzelnen Werte für α in den Beobachtungen von einander abweichen, mögen einige ganz willkürlich herausgegriffne Reihen von Ablesungen zeigen:

Bestimmung des Nullpunktes.	Bestimmung von α in einer Methylalkohollösg.
2,35°	38,90°
2,40°	38,90°
2,30°	39,00°
2,35°	38,95°
2,35°	38,95°
2,30°	38,95°
2,30°	39,00°
2,30°	38,85°
2,30°	38,85°
2,40°	38,95°

als arithmetisches Mittel folgt für
den Nullpunkt : 2,235°
und für α : 38,93°

Unter Zugrundelegung der allg. Formel[5]) $F = \pm \sqrt{\frac{S\,\delta^2}{n\,(n-1)}}$ in welcher δ die Abweichung der einzelnen Beobachtung von dem durchschnittlichen Werte, n die Anzahl der gemachten Ablesungen bedeutet, berechnet sich der mittlere Fehler jeder einzelnen Beobachtung der ersten Reihe zu $\pm$ 0,013°, der der zweiten zu $\pm$ 0,017°. Zieht man eine grössere Zahl solcher Berechnungen in Betracht, die bei sämtlichen Lösemitteln angestellt wurden, so ergiebt sich der mittlere Fehler aller Beobachtungen zu

$\pm$ 0,018°.

Die Ablesungen wurden durchgehends bei einer Temperatur von + 20° C vorgenommen. Die Temperatur in der Beobachtungsröhre ist durch ein Mantelrohr, welches Wasser von 20° durchfloss, konstant erhalten worden. Sie konnte beständig durch ein Thermometer mit 5^{tel} Gradeinteilung, welches direkt in die Flüssigkeitsröhre hineinragte, beobachtet werden. Wie nötig diese Vorsichtsmassregeln sind, geht aus folgenden Versuchen hervor.

Bei einer Lösung des Kamphers in Aethylalkohol, die 54,4 % Kampher enthielt, und deren specifisches Gewicht $d\,\frac{20}{4} = 0{,}8749$ betrug, war bei 20° C und einer Länge der Beobachtungsröhre von 199,9 mm der Durchschnittswert des beobachteten Winkels

$\alpha = 43{,}960°$.

Bei Steigerung der Temperatur auf 28° C nahm

[5]) Kohlrauch: Leitfaden für praktische Physik.

α den Wert

$$\alpha = 44{,}260^0$$

an. Die sich daraus ergebenden specifischen Drehungen sind für

$$t = 20^0 : (\alpha)_D = 47{,}972^0 \text{ und}$$
$$t = 28^0 : (\alpha)_D = 48{,}299^0$$

Ein ähnlicher Versuch wurde mit Amylalkohol angestellt; es zeigte sich, dass eine Lösung, die 17,34% Kampher enthielt und ein specifisches Gewicht $d\ ^{20}_{4} = 0{,}8337$ hatte, in derselben Beobachtungsröhre bei

$$t = 20^0 : \alpha = 12{,}47^0 \text{ und}$$
$$t = 40^0 : \alpha = 12{,}75^0$$

ergab, aus welchen Werten für $(\alpha)_D$: $43{,}151^0$ beziehungsweise $44{,}110^0$ resultiren.

Berechnet man aus obigen Versuchen die Vermehrung, welche α für je 1^0 C erfährt, unter der Voraussetzung, dass sich die Differenz auf alle Temperaturgrade annähernd gleichmässig verteilt, — was nach Försters Versuchen innerhalb enger Grenzen zulässig sein dürfte, — so ist der Zuwachs bei der Aethylalkohollösung für je 1^0 ungefähr

$$+ 0{,}038^0$$

beim Amylalkohol ungefähr

$$+ 0{,}015^0$$

Förster[6]) hat bei seinen Versuchen über die quantitative Bestimmung des Kamphers in Benzollösungen noch bedeutendere Unterschiede bei steigender Temperatur gefunden. Er giebt an, dass in einer Röhre von 199,8 mm zwischen 12 bis 24° C bei 10% Kamphergehalt in der Lösung der Drehungswinkel α ungefähr im Durchschnitt um

$$0{,}062^0$$

bei je 1^0 Temperaturzunahme wächst; bei einer Lösung mit c. 20% Kamphergehalt aber zwischen 10 bis 24° C sich durchschnittlich um

$$0{,}084^0$$

vermehrt.

Aus dem Vergleiche meiner Resultate bei der Aethyl- und Amylalkohollösung mit denjenigen Försters folgt, dass die Alkohollösungen des Kamphers weniger durch erhöhte Temperatur in ihrem Drehungsvermögen verändert wurden als Benzollösungen, die

[6]) Berichte 23, 2984.

unter gleichen Umständen bedeutendere Schwankungen zeigen. Es scheint also, dass bei Aenderung der Temperatur das Rotationsvermögen des Kamphers in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden stark beeinflusst wird. Zur endgültigen Feststellung des Einflusses der Temperatur in Bezug auf andere Lösungsmittel bedürfte es noch weiterer Versuche, die indessen über den Rahmen vorliegender Untersuchungen hinausgingen.

Die Bestimmung der specifischen Gewichte ist ebenso wie die Ablesungen der Drehungswinkel bei 20° C vorgenommen worden. Auch hier zeigte z. B. eine schwach koncentrierte Kampherlösung in Methylalkohol bei 7,154 gr Gewicht schon einen Gewichtsunterschied von 2 mgr, als die Temperatur um 1° C zunahm. Um aber brauchbare Resultate zu erhalten, muss man die dritte Decimalstelle bei Wägungen genau, wenn möglich noch die vierte annähernd bestimmen, was bei vorliegenden Beobachtungen nach besten Kräften angestrebt worden ist. Die Dichtigkeitsbestimmungen wurden mit einem Sprengler'schen Pyknometer ausgeführt; nach einiger Uebung gelang es, die Gewichtsunterschiede zwischen wiederholten Einstellungen derselben Lösung auf 0,1—0,3 mgr einzuschränken, so dass bei den specifischen Gewichtsangaben die vierte Stelle der Rechnung wohl als genau anzunehmen ist. Die specifischen Gewichte wurden auf den luftleeren Raum[7]) und auf Wasser von 4° bezogen; sie sind deshalb später mit $d\,\frac{20}{4}$ bezeichnet.

Auch die Wägungen zur Bestimmung des Procentgehaltes der Lösungen sind einer Reduktion auf den luftleeren Raum unterzogen worden, weil eine Unterlassung derselben Fehler[8]) in der zweiten Decimalstelle des Procentgehaltes der Lösung an Substanz herbeiführen kann. Es waren z. B. in einer Lösung von Kampher in Methylalkohol enthalten:

8,567 gr Kampher
5,536 gr Alkohol

Gewicht der Lösung = 14,103 gr in Luft.

[7]) Die betreffende Formel nebst Ableitung: Graham — Otto, I Band 1,362 und Landolt: opt. Drehungsvermögen 131.

[8]) Vgl. Landolt: opt. Drehungsvermögen 132; 143.

Hieraus folgt für die procentische Zusammensetzung dieser Lösung ohne Reduktion:

p = 60,748% Kampher
und q = 39,252% Methylalkohol.

Bei Reduktion der Wägungen auf das Vakuum aber enthält die Lösung: 8,576 gr Kampher
5,544 gr Alkohol

Gewicht der Lösung 14,120 gr im Vakuum.

Aus diesen Werten ergiebt sich als procentische Zusammensetzung

p' = 60,737% Kampher
und q' = 39,263% Methylalkohol,

welche Werte mit den obigen eine Differenz von ± 0,011 zeigen.

Solche Fehler im Procentgehalt kommen aber bei der Berechnung von $(\alpha)_D$ und bei der Aufstellung der aus $(\alpha)_D$ und dem Procentgehalt abgeleiteten Interpolationsformeln in Betracht.

Die Säuren und Alkohole, welche als Lösungsmittel dienen sollten, sind aus der rühmlichst bekannten chemischen Fabrik von Kahlbaum bezogen worden. Um ganz reine, homogene Flüssigkeiten zu erhalten, wurden sie mehrmals einer fraktionierten Destillation unterworfen, und nur die bei konstantem Siedepunkt übergehenden Portionen zu den Versuchen benutzt. Bei den Alkoholen wurde durch hineingeworfene Stückchen gebrannten Kalks die eventuell aus der Luft angezogene Feuchtigkeit gebunden.

Besondere Aufmerksamkeit erforderte die Reinigung des Kamphers. Prof. Landolt hatte denselben zu seinen Versuchen durch Destillation gereinigt, wobei sich immer ölige, nicht erstarrende Tropfen bildeten und zuletzt eine Braunfärbung der Masse auftrat, was beides von einer theilweisen Zersetzung des Kamphers in der Hitze herrührt. Zu meinen Untersuchungen ist, nach Försters Vorschlag[9]), der Kampher durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt worden. Es wurde zu diesem Zwecke gewöhnlicher Kampher zerkleinert, in einen Glasballon gefüllt und durch allmählichen Zusatz von 50 procentigem Alkohol unter schwachem Erwärmen auf 50 bis 60° C auf einem Wasserbade gelöst. Um die Verunreinigungen des Kamphers ab-

[9]) Berichte 23, 2982

zuscheiden, wurde diese Lösung durch einen Wärmtrichter schnell filtriert und dann der langsamen Abkühlung überlassen. Der Kampher krystallisierte in der Kälte zum grössten Teile aus, während der übrige Teil sich bei Wasserzusatz ausschied und noch zu späteren Versuchen verwandt werden konnte. Der den Krystallen anhaftende Alkohol liess sich mittelst einer Vakuumspumpe leicht absaugen. Nach Wiederholung des Verfahrens wurde der Kampher in einen Exsickator gelegt, wobei sich die zum Trocknen benutzte Schwefelsäure oberhalb des Kamphers befand, welche Anordnung sich im vorliegenden Falle sehr gut bewährte.

Nachdem so ein möglichst reines Material gewonnen war, konnten die Versuche mit den Säuren begonnen werden, denen sich nachher diejenigen mit den Alkoholen anschlossen. Mit jedem Lösungsmittel sind 6 bis 8 Lösungen von verschiedener Koncentration hergestellt worden, um so viel als möglich den ganzen Verlauf des specifischen Drehungsvermögens unter dem wachsenden Einfluss des Lösungsmittels zu bestimmen. Dieser Verlauf lässt sich als eine Kurve[10]) darstellen durch Eintragen der aus den einzelnen Lösungen gefundenen Werte für $(\alpha)_D$ als Ordinaten, und der zu denselben gehörigen Procentmengen des Lösungsmittels als Abscissen in ein Koordinatensystem Die Verbindungslinie aller dieser so gefundenen Punkte schneidet, bis zur Ordinatenachse hin verlängert, dieselbe in einem Punkte, welcher die Grösse des wahren, specifischen Drehungsvermögens der festen, aktiven Substanz ausdrückt.

Geht die Zu- oder Abnahme des specifischen Drehungsvermögens porportional der Menge des Lösemittels vor sich, so geht die Kurve in eine gerade Linie über und lässt sich dann nach der Formel der Geraden:

$$(\alpha)_D = A + B\ q$$

berechnen. Ist das Zu- oder Abnehmen von $(\alpha)_D$ nicht der Menge des Lösemittels proportional, so resultiert eine mehr oder weniger gekrümmte Kurve, zu deren Berechnung die Formel:

$$(\alpha)_D = A + Bq + C\ q^2$$

dienen kann.

[10]) Landolt: opt Drehungsvermögen 53.

In diesen Formeln bezeichnet A das wahre Drehungsvermögen des aktiven Körpers, wenn q gleich Null gesetzt wird, d. h. wenn das Lösungsmittel ganz verschwindet und allein die reine aktive Substanz übrig bleibt. B und C sind Constanten, welche den Einfluss von einem Procent des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des aktiven Körpers ausdrücken; sie sind durch Rechnung zu finden. Aehnliches gilt von der Gleichung

$$(\alpha)_D = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}\,c + \mathfrak{C}\,c^2,$$

nur drückt diese das wahre Drehungsvermögen aus, wenn $c = 100$ wird.

Immer war das Bestreben darauf gerichtet, stark koncentrierte Lösungen herzustellen, weil ihre Werte für $(\alpha)_D$ Punkte der Kurven näher am Anfangspunkt, welcher der Drehung des reinen Kamphers entspricht, ergeben. Je geringer nun die anzustellende Extrapolation ist, desto mehr steigt die Aussicht, das wahre specifische Rotationsvermögen einer aktiven Substanz aus ihren Lösungen zu finden. Anderseits werden solche aus koncentrierteren Lösungen abgeleiteten Werte für $(\alpha)_D$ viel weniger durch kleine, unvermeidliche Beobachtungsfehler beeinflusst;[11]) sie sind deshalb auch zuverlässiger als diejenigen, welche aus Versuchen mit verdünnteren Lösungen sich ergeben. Aus diesem Grunde sind auch später nur Werte für $(\alpha)_D$, die aus Lösungen mit mehr als 20% Kampher abgeleitet waren, zur Berechnung der Interpolationsformeln, welche die Beziehungen zwischen aktivem Stoff und Lösemittel darstellen, benutzt worden. Aber auch stark verdünnte Mischungen wurden der Beobachtung unterzogen; sie sollten zur Vervollständigung der Kurven dienen, die manchmal gerade bei stark verdünnten Lösungen ein besonders charakteristisches Verhalten zeigen, so z. B. die Valeriansäure und Kapronsäure (s. u.).

Das Arbeiten mit gesättigten Lösungen brachte vielerlei Schwierigkeiten mit sich; sie mussten unter Vermeidung jeder Erwärmung hergestellt werden, denn oft verursachte schon die blosse Handwärme, dass eine grössere Menge von Kampher als der Löslichkeitsgrenze bei 20° C entsprach, sich auflöste.

[11]) Landolt: opt. Drehungsvermögen 144. Tabelle I, II, III.

Derselbe schied sich dann beim Abkühlen auf diese Temperatur in den Kapillarröhren des Pyknometers plötzlich wieder aus; manchmal auch bildeten sich im Ablesungsrohr durch eine geringe Erschütterung kleine Kampherkrystalle. Aus diesem Grunde verliefen mehrere Versuche resultatlos und mussten wiederholt werden.

Bei allen folgenden Untersuchungen[12]) bezeichnet:

1) $d\ \frac{20}{4}$, wie schon oben erwähnt, das specifische Gewicht, bei 20° C bestimmt, auf Wasser von 4° bezogen und auf den luftleeren Raum reduciert.

2) α den Durchschnittswert aller bei 20° an einer Beobachtungsröhre von L mm Länge abgelesenen Drehungswinkel.

3) p die Procentmenge an aktiver Substanz in 100 Gewichtsteilen Lösung.

4) q die Procentmenge an inaktivem Lösungsmittel in 100 Gewichtsteilen Lösung.

5) c die Koncentration der Lösung $= p\ d\ \frac{20}{4}$ d. h. die Anzahl Gramme aktiver Substanz in 100 cbm Lösung.

6) $(\alpha)_D$ das aus obigen Bestimmungen nach der Formel $(\alpha)_D = \frac{100.\ \alpha}{L.\ p.\ d.}$ berechnete specifische Drehungsvermögen der Lösung, bezogen auf die gelbe Linie des Natriums im Spektrum und auf eine Länge der Beobachtungsröhre von 100 mm bei 20° C.

I. Einfluss der Fettsäuren auf das specifische Drehungsvermögen des Kamphers.

Zum ersten Teil der Arbeit, welcher die Lösungen des Kamphers in den homologen Fettsäuren umfasst, sind gewählt worden: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, normale Buttersäure und Isovaleriansäure. Da das abnorme Verhalten der Valeriansäure einen Vergleich mit höher konstituierten Fettsäuren wünschenswert erscheinen liess, so wurde die Untersuchung auch auf Kapronsäure ausgedehnt.

Ameisensäure (Tafel I).

Die angewandte Ameisensäure war wasserfrei; sie erstarrte zu einer krystallinischen Masse, siedete

[12]) Landolt: opt. Drehungsvermögen 46.

zwischen 99 bis 100° und hatte ein specifisches Gewicht $d\ {}^{20}_{4} = 1{,}21676$. Vor allen anderen von mir benutzten Fettsäuren zeichnete sie sich dadurch vorteilhaft aus, dass sie Kampher sehr leicht und reichlich auflöste. So war es möglich, eine Lösung mit 64 % Kampher bei 20° C als stärkste Concentration herzustellen, während die verdünnteste Mischung unter 6 Lösungen 20% Kampher enthielt. Die graphische Darstellung ergiebt eine schwache Kurve mit überall gleichem Krümmungssinn, die mit wachsenden Mengen des Lösungsmittels ziemlich steil abfällt. Da die Abweichung von der geraden Linie immerhin beträchtlich ist, so lieferte die Gleichung der Graden:

$$(\alpha) = A + Bq$$

keine brauchbaren Resultate, und es musste die erweiterte Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + Bq + Cq^2$$

der Berechnung zu Grunde gelegt werden.

Es wurden vier Gleichungen aufgestellt, welche je einen Wert für eine starke, mittlere und schwache Concentration enthalten. Jede einzelne von diesen vier Gleichungen lieferte Resultate, welche sich dem Verlauf der ermittelten Kurve nicht genügend anschlossen, denn es traten zwischen den berechneten und den beobachteten Werten für $(\alpha)_D$ Differenzen von 0,1 bis 0,2° auf. Erst durch die Vereinigung aller vier ergab sich eine Interpolationsformel, welche zwischen den angegebenen Grenzen streng gilt, indem erst Abweichungen in der zweiten, beziehungsweise dritten Decimalstelle eintreten.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	6,4087 gr	6,4156 gr
Lösung 1	31,3507 gr	31,3793 gr

sp. G. $d\ {}^{20}_{4}$	1,14493
Kampher	20,445%
Ameisensäure	79,555%

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	14,570°	14,610°
Nullpunkte	2,400°	2,420°
	12,170°	12,190°

$(\alpha)_D = 26{,}030°$ $\qquad$ $\alpha = 12{,}180°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	6,644 gr	6,6511 gr
Lösung 2	27,6316 gr	27,6570 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 1,13372
Kampher 24,049 %
Ameisensäure 75,951 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	17,055°	17,095°
Nullpunkte	2,400°	2,420°
	14,655°	14,675°

$(\alpha)_D = 26{,}908°$ $\alpha = 14{,}665°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	7,3072 gr	7,3150 gr
Lösung 3	21,2572 gr	21,2774 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 1,1036
Kampher 34,379 %
Ameisensäure 65,621 %

	I. Halbkreis	II Halbkreis
Beob. Winkel	24,995°	25,073°
Nullpunkte	2,380°	2,405°
	22,615°	22,668°

$(\alpha)_D = 29{,}854°$ $\alpha = 22{,}642°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	9,2572 gr	9,2672 gr
Lösung 4	21,8787 gr	21,8999 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 1,08234
Kampher 42,316 %
Ameisensäure 57,684 %

	I. Halbkreis	II Halbkreis
Beob. Winkel	31,990°	32,015°
Nullpunkte	2.330°	2,390°
	29,660°	29,625°

$(\alpha)_D = 32{,}377°$ $\alpha = 29{,}643°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	10,0684 gr	10,0792 gr
Lösung 5	19,7872 gr	19,8068 gr

sp G. $d\,\frac{20}{4}$ 1,0699
Kampher 50,887 %
Ameisensäure 49,113 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	40,150°	40,265°
Nullpunkt	2,330°	2,375°
	37,820°	37,890°

$(\alpha)_D = 35{,}078^\circ$ $\alpha = 37{,}855^\circ$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	10,4719 gr	10,4831 gr
Lösung 6	16,3351 gr	16,3518 gr

sp. G. $d\ \frac{20}{4}$ 1,03117
Kampher 64,110 %
Ameisensäure 35,890 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	55,035°	55,205°
Nullpunkte	2,330°	2,375°
	52,705°	52,830°

$(\alpha)_D = 39{,}930^\circ$ $\alpha = 52{,}768^\circ$

Lösung	Kampher p	Ameisensäure q	Specif. Gew. $d\ \frac{20}{4}$	Koncentration c	Ablenkg. für L = 199,9mm α	$(\alpha)_D$
1.	20,445	79,555	1,1449	23,408	12,180°	26,030°
2.	24,049	75,951	1,1337	27,264	14,665°	26,908°
3.	34,379	65,621	1,1036	37,941	22,642°	29,854°
4.	42,316	57,684	1,0823	45,801	29,643°	32,377°
5.	50,887	49,113	1,0609	53,988	37,855°	35,078°
6.	64,110	35,890	1,0312	66,109	52,768°	39,930°

Zur Berechnung diente die Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + Bq + C\,q^2$$

I. aus Lösung 5, 3, 1 folgt:

$$(\alpha)_D = 55{,}0662 - 0{,}47475\ q + 0{,}0013798\ q^2;$$

II. aus Lösung 6, 4, 2 folgt:

$$(\alpha)_D = 54{,}8066 - 0{,}45676\ q + 0{,}0011776\ q^2;$$

III. aus Lösung 6, 5, 2 folgt:

$$(\alpha)_D = 55{,}8508 - 0{,}49962\ q + 0{,}0015609\ q^2;$$

IV. aus Lösung 6, 5, 3 folgt:

$$(\alpha)_D = 56{,}0677 - 0{,}51036\ q + 0{,}0016901\ q^2.$$

Das Mittel dieser vier Gleichungen ist:

$$(\alpha)_D = 55{,}4478 - 0{,}48537\ q + 0{,}00145209\ q^2.$$

Diese ergiebt folgende Interpolationswerte:

Lösung	Ameisensäure q	$(\alpha)_D$ beobachtet	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
1	79,555	26,030 °	26,025 °	— 0,005 °
2	75,952	26,908 °	26,960 °	+ 0,052 °
3	65,621	29,854 °	29,850 °	— 0,004 °
4	57,684	32,377 °	32,282 °	— 0,095 °
5	49,113	35 078 °	35,113 °	+ 0,035 °
6	35,890	39,930 °	39,899 °	— 0,031 °

Wird q = o gesetzt in obiger Gleichung so ist

$$(\alpha)_D = 55{,}448^0$$

und q = 100, dann ist $(\alpha)_D = 21{,}43^0$.

Nimmt man statt q die Koncentration c in Rechnung, so ergiebt sich die Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + B\,c + C\,c^2$$

I. aus Lösung 5, 3, 1 folgt:

$$(\alpha)_D = 21{,}6839 + 0{,}13789\,c + 0{,}00204136\,c^2$$

II. aus Lösung 6, 4, 2 folgt:

$$(\alpha)_D = 21{,}3351 + 0{,}15045\,c + 0{,}00197905\,c^2,$$

III. aus Lösung 6, 5, 2 folgt:

$$(\alpha)_D = 22{,}1553 + 0{,}10795\,c + 0{,}00243422\,c^2,$$

IV. aus Lösung 6, 5, 3 folgt:

$$(\alpha)_D = 22{,}9368 + 0{,}08164\,c + 0{,}00265325\,c^2.$$

Das Mittel aller vier Gleichungen ergiebt:

$$(\alpha)_D = 22{,}0277 + 0{,}119484\,c + 0{,}00227697\,c^2.$$

Wird c = 100 gesetzt, so ist

$$(\alpha)_D = 56{,}746^0.$$

Essigsäure (Tafel I).

Der angewandte Eisessig hatte ein specifisches Gewicht d [illegible] 1,05[illegible]8 und siedete zwischen 118 bis 119°. Er löste Kampher ziemlich reichlich auf, doch trat bei stärker Koncentration regelmässig im Laufe der Untersuchung eine teilweise Ausscheidung desselben ein, so dass die stärkste bei 20° C erreichte Koncentration c. 52,8% Kampher beträgt. Zur Untersuchung kamen 7 Lösungen, deren verdünnteste 8,5% aktiver Substanz enthielt. Die graphische Darstellung ergiebt eine Kurve, die sich mit ziemlich geringen Abweichungen einer geraden Linie anschliesst; nur ein Wert, welcher aus der verdünn-

testen Mischung mit 91,5% Eisessig hervorging, bedingte eine leichte Krümmung nach oben. Da die Abnahme von $(\alpha)_D$ zwischen 17,2 bis 83,5% Essigsäure direkt proportional der Zunahme von q erfolgte, so wurde die Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + B\,q$$

angewendet. Aus fünf Gleichungen mit verschiedener Zusammenstellung der Procentmengen für Kampher ist eine den Beobachtungswerten sich eng anschliessende Interpolationsformel abgeleitet worden.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	1,7946 gr	1,7965 gr
Lösung 1	21,1015 gr	21,1228 gr
sp. G. $d\,\frac{20}{4}$	1,04149	
Kampher	8,505 %	
Essigsäure	91,495 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	9,880°	9,873°
Nullpunkt	2,170°	2,215°
	7,710°	7,658

$(\alpha)_D = 43,363°$ $\qquad \alpha = 7,684°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	3,3327 gr	3,3363 gr
Lösung 2	20,2927 gr	20,3134 gr
sp. G. $d\,\frac{20}{4}$	1,03374	
Kampher	16,424 %	
Eisessig	83,576 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	17,187°	17,130°
Nullpunkt	2,170°	2,210°
	15,017°	14,920°

$(\alpha)_D = 43,869°$ $\qquad \alpha = 14,969°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	3,7029 gr	3,7068 gr
Lösung 3	19,2655 gr	19,2852 gr
sp. G. $d\,\frac{20}{4}$	1,0309	
Kampher	19,221 %	
Eisessig	80,779 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	19,835°	18,825°
Nullpunkte	2,265°	2,320°
	17,570°	17,505°

$(\alpha)_D = 44,242°$ $\qquad \alpha = 17,538°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	6,3616 gr	6,3684 gr
Lösung 4	21,4956 gr	21,5177 gr
sp. G. d_4^{20}	1,02073	
Kampher	29,596 %	
Eisessig	70,404 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	30,085°	30,063°
Nullpunkte	2,325°	3,303°
	27,760°	27,760°

$(\alpha)_D = 45{,}934°$ $\alpha = 27{,}760°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	6,3235 gr	6,3303 gr
Lösung 5	18,4100 gr	18,4292 gr
sp. G. d_4^{20}	1,01629	
Kampher	34,349 %	
Eisessig	65,651 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	34,785°	34,717°
Nullpunkte	2,195°	2,225°
	32,590°	32,492°

$(\alpha)_D = 46{,}597°$ $\alpha = 32{,}541°$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	6,1793 gr	6,1859 gr
Lösung 6	15,9109 gr	15,9276 gr
sp. G. d_4^{20}	1,01226	
Kampher	38,838 %	
Eisessig	61,162 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	39,475°	39,430°
Nullpunkte	2,330°	2,340°
	37,145°	37,090°

$(\alpha)_D = 47{,}197°$ $\alpha = 37{,}118°$

	in Luft	luftleer
VII. Kampher	9,3317 gr	9,3417 gr
Lösung 7	17,6895 gr	17,7084 gr
sp. G. d_4^{20}	= 0,99999	
Kampher	52,753 %	
Eisessig	47,247 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	54,335°	54,493°
Nullpunkte	2,280°	2,330°
	52,055°	52,163°

$(\alpha)_D = 49{,}366°$ $\alpha = 52{,}109°$

Lösung	Kampher p	Eisessig q	Koncentration c	Specif. Gewicht $d\ \frac{20}{4}$	Ablenkung für L = 200,5 mm α	$(\alpha)_D$
1	8,505	91,495	8,858	1,0415	7,684°	43,363°
2	16,424	83,576	16,978	1,0337	14.969°	43,869°
3	19,221	80,779	19,816	1,0309	17,538°	44,242°
4	29,596	70,404	30,209	1,0207	27,760°	45,934°
5	34.349	65,651	34,908	1.0163	32,541°	46,597°
6	38 838	61,162	39,314	1,0123	37,118°	47.197°
7	52,753	47,247	52,751	0,9999	52,109°	49,366°

Zur Berechnung diente die Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + B\ q.$$

I. aus Lösung 7, 5 folgt:

$$(\alpha)_D = 56{,}4745 - 0{,}15046\ q.$$

II. aus Lösung 7, 4 folgt:

$$(\alpha)_D = 56{,}3683 - 0{,}14821\ q.$$

III. aus Lösung 6, 4 folgt:

$$(\alpha)_D = 55{,}5558 - 0{,}13666\ q.$$

IV. aus Lösung 6, 3 folgt:

$$(\alpha)_D = 56{,}4106 - 0{,}15064\ q.$$

V. aus Lösung 5, 3

$$(\alpha)_D = 56{,}8173 - 0{,}15568\ q.$$

Das Mittel dieser fünf Gleichungen ist

$$(\alpha)_D = 56{,}3253 - 0{,}14833\ q.$$

Es ergeben sich folgende Interpolationswerte:

Lösung	Eisessig q	$(\alpha)_D$ beobachtet	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
2	83,576	43,869°	43,928°	+ 0,059°
3	80,779	44,242°	44,343°	+ 0,101°
4	70,404	45.934°	45,882°	— 0,051°
5	65,651	46,597°	46,587°	— 0,010°
6	61,162	47.197°	47,252°	+ 0,056°
7	47,247	49,366°	49.317°	— 0,049°

Wird in der Interpolationsgleichung gesetzt:

$q = 0$, so ist

$(\alpha)_D = 56{,}325°$ und

ferner $q = 100$, so ist

$(\alpha)_D = 41{,}49°$.

Die Berechnung einer Interpolationsgleichung für die Koncentration c erfolgte nach der Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + B\ c.$$

[13]) Lösung 7 in einer Röhre von L = 200,1 mm beobachtet.

Es folgt:

I. aus Lösung 7, 5

$$(a)_D = 41{,}1796 + 0{,}15519\ c,$$

II. aus Lösung 7, 4

$$(a)_D = 41{,}3344 + 0{,}15226\ c,$$

III. aus Lösung 6, 4

$$(a)_D = 41{,}7434 + 0{,}13872\ c.$$

IV. aus Lösung 6, 3

$$(a)_D = 41{,}2389 + 0{,}15156\ c.$$

V aus Lösung 5, 3

$$(a)_D = 41{,}1501 + 0{,}15604\ c.$$

Das Mittel dieser fünf Gleichungen ist:

$$(a)_D = 41{,}3293 + 0{,}15075\ c.$$

Wird in dieser Gleichung $c = 100$ gesetzt, so folgt

$$(a)_D = 56{,}404^0$$

Propionsäure (Tafel I).

Die verwendete Propionsäure destillierte bei etwa 139° über und zeigte eine Dichte $d\ \frac{20}{4} = 0{,}99407$. Der Kampher löste sich in ihr verhältnismässig wenig, denn es gelang nur bei 20° eine Lösung mit 39% Kampher als stärkste Koncentration herzustellen. Die Untersuchung erstreckte sich auf fünf Lösungen, deren verdünnteste einen Gehalt von 5,3% Kampher hatte. Aus der graphischen Darstellung ergiebt sich der Verlauf der Kurve innerhalb 60 bis 79% Lösungsmittel genau als gerade Linie. Die beiden Werte für $(a)_D$ aus den Lösungen 1 und 2 mit 94,7 resp. 86,3% Propionsäure zeigen ein etwas höheres Drehungsvermögen, als sich aus der Verlängerung dieser geraden Linie zwischen Lösung 5 bis 3 (zwischen 60 bis 80% Lösemittel) ergeben würde, so dass sich die Kurve an ihrem Ende aufwärtskrümmt.

Der Versuch, alle fünf Lösungen in Rechnung zu ziehen, scheiterte an der Unsicherheit der durch die beiden schwächsten Mischungen mit 94,7 beziehungsweise 86,3% Säure bestimmten specifischen Drehungen, weil bei solchen verdünnten Lösungen schon das geringste Versehen starke Abweichungen hervorruft. Es wurden die drei koncentrierteren Lösungen allein berücksichtigt und deshalb die Gleichung:

$$(a)_D = A + B\ q$$

angesetzt. Das Mittel aus drei aufgestellten Gleichungen ergab eine sich gut anschliessende Interpolationsformel für Lösung 3 bis 5, denn die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen erst in den tausendstel Graden nicht mehr überein.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	1,0608 gr	1,0619 gr
Lösung 1	20,1781 gr	20,1997 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$	0,99271
Kampher	5,257 %
Propionsäure	94,743 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	7,375°	7,390°
Nullpunkte	2,270°	2,400°
	5,105°	4,990°

$(a)_D = 48{,}387°$ $\qquad a = 5{,}048°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	2,8828 gr	2,8859 gr
Lösung 2	21,0385 gr	21,0610 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$	0,99043
Kampher	13,703 %
Propionsäure	86,297 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	15,470°	15,430°
Nullpunkte	2,400°	2,270°
	13,070°	13,160°

$(a)_D = 48{,}343°$ $\qquad a = 13{,}115°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	4,7405 gr	4,7455 gr
Lösung 3	20,5468 gr	20,5689 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$	0,98819
Kampher	23,071 %
Propionsäure	76,929 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	24,710°	24,725°
Nullpunkte	2,380°	2,405°
	22,330°	22,320°

$(a)_D = 48{,}984°$ $\qquad a = 22{,}325°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	7,8017 gr	7,8100 gr
Lösung 4	25,4980 gr	25,5255 gr

sp. G. $d\ \frac{4}{20}$	0,98599
Kampher	30,597 %
Propionsäure	69,403 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	32,343 °	32,450 °
Nullpunkte	2,410 °	2,440 °
	29,933 °	30,010 °

$(a)_D = 49{,}699°$ $\quad a = 29{,}972°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	9,3569 gr	9,3669 gr
Lösung 5	23,9393 gr	23,9652 gr

sp. G. $d\ \frac{20}{4}$	0,98353
Kampher	39.085 %
Propionsäure	60,915 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	41,220 °	41,270 °
Nullpunkte	2,410 °	2,415 °
	38,810 °	38,855 °

$(a)_D = 50{,}533°$ $\quad a = 38{,}833°$

Lösung	Kampher p.	Propionsäure q.	Specif. Gewicht $d\ \frac{20}{4}$	Koncentration c.	Ablenkung für L = 199,9 mm. α	$(\alpha)_D$
1	5,257	94,743	0,9927	5,219	5,048 °	48,387 °
2	13,703	86,297	0,9904	13,571	13,115 °	48,343 °
3	23,071	76,929	0,9882	22,800	22,325 °	48,984 °
4	30,597	69,403	0,9860	30 169	29,972 °	49,699 °
5	39,085	60,915	0,9835	38,443	38,833 °	50,533 °

Nach der Gleichung:

$$(a)_D = A + B\ q$$

folgt:

I. aus Lösung 5, 3:

$$(a)_D = 56{,}4251 - 0{,}096728\ q$$

II. aus Lösung 4, 3:

$$(a)_D = 56{,}293 - 0{,}09501\ q$$

III. aus Lösung 5, 4:

$$(a)_D = 56{,}5179 - 0{,}09825\ q$$

Als Mittel dieser 3 Gleichungen resultirt

$$(a)_D = 56{,}412 - 0{,}096663\ q.$$

Diese Gleichung giebt folgende Interpolationswerte:

Lösung	Propionsäure q	$(a)_D$ beobachtet	$(a)_D$ berechnet	Differenz
3	76,929	48,984 °	48,976 °	— 0,008 °
4	69,403	49,699 °	49,703 °	+ 0,004 °
5	60,915	50,533 °	50,524 °	— 0,009 °

Für die Koncentration ergiebt die Gleichung

$$(a)_D = A + B\ c$$

I. aus Lösung 5, 4:

$$(a)_D = 46{,}648 + 0{,}1008\ c$$

II. aus Lösung 5, 3:

$$(a)_D = 46{,}7264 + 0{,}09902\ c$$

III. aus Lösung 4, 3

$$(a)_D = 46{,}7718 + 0{,}097026\ c.$$

Als Mittel dieser Gleichungen resultiert:

$$(a)_D = 46{,}7154 + 0{,}098949\ c.$$

Wird c = 100 gesetzt in dieser Gleichung, so ist:

$$(a)_D = 56{,}61\ °.$$

Buttersäure (Tafel I).

Mit dieser Säure, welche ein specifisches Gewicht $d_4^{20} = 0{,}95863$ hatte und bei der Destillation zwischen 162 ° und 163 ° überging, wurden sechs Lösungen hergestellt, welche 6,5 % bis 50,9 % Kampher enthielten. Die gefundenen Werte für $(a)_D$ gaben bei graphischer Darstelluug eine gerade Linie mit geringen Abweichungen. Zwischen den beiden verdünntesten Lösungen 1 und 2 mit 93,4% beziehungsweise 88,3 % Lösemittel machte sich ebenfalls, wie bei der Propionsäure, eine leichte Krümmung aufwärts bemerkbar. Auch hier wurden diese beiden letzteren Werte aus den schon angeführten Gründen (s. Propionsäure) nicht in Rechnung gezogen. Die Endgleichung, welche in der zweiten Decimalstelle zwischen den berechneten und beobachteten Werten für $(a)_D$ Differenzen zeigt, ist als mittlerer Wert aus vier Gleichungen abgeleitet und dient streng zur Interpolation zwischen den Grenzen q = 47 % bis q = 76,8%.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	1,5339 gr	1,5355 gr
Lösung 1	23,3708 gr	23,3965 gr
sp. G. d_4^{20}	0,95924	
Kampher	6,563 %	
Buttersäure	93,437 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	8,692°	8,710°
Nullpunkt	2,470°	2,445°
	6,222°	6,265°

$(a)_D = 49{,}564°$ $a = 6{,}244°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	2,6752 gr	2,6781 gr
Lösung 2	22,9327 gr	22,9579 gr
sp. G. d_4^{20}	0,96007	
Kampher	11,665 %	
Buttersäure	88,335 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	13,547°	13,630°
Nullpunkt	2,445°	2,470°
	11,102°	11,160°

$(a)_D = 49{,}670°$ $a = 11{,}131°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	5,3097 gr	5,3154 gr
Lösung 3	22,8445 gr	22,8698 gr
sp. G. d_4^{20}	0,96177	
Kampher	23,242 %	
Buttersäure	76,758 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	24,730°	24,825°
Nullpunkte	2,390°	2,420°
	22,340°	22,405°

$(a)_D = 50{,}069°$ $a = 22{,}373°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	7,7999 gr	7,8083 gr
Lösung 4	24,6737 gr	24,7008 gr
sp. G. d_4^{20}	0,96252	
Kampher	31,612 %	
Buttersäure	68,388 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	33,380°	33,347°
Nullpunkte	2,355°	2,410°
	31,025°	30,937°

$(a)_D = 50{,}937°$ $a = 30{,}981°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	9,4970 gr	9,5072 gr
Lösung 5	25,7170 gr	25,7453 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,96287
Kampher 36,928 %
Buttersäure 63,072 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	38,833°	38,890°
Nullpunkte	2,393°	2,330°
	36,440°	36,560°

$(a)_D = 51{,}352^0$ $a = 36{,}500^0$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	9,0588 gr	9,0685 gr
Lösung 6	17,7956 gr	17,8152 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,96347
Kampher 50,903 %
Buttersäure 49,097 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	53,855°	53,860°
Nullpunkte	2,420°	2,380°
	51,435°	51,480°

$(a)_D = 52{,}487^0$ $a = 51{,}458^0$

Lösung	Kampher p	Buttersäure q	Specif. Gew. $d\,\frac{20}{4}$	Koncentration c	Ablenkg. für L = 199,9 mm α	$(a)^D$
1.	6,563	93,437	0,9592	6,295	6,244°	49,564°
2.	11,665	88,335	0,9601	11,199	11,131°	49,670°
3.	23,242	76,758	0,9618	22,354	22,373°	50,069°
4.	31,612	68,388	0,9625	30,426	30,981°	50,937°
5.	36,928	63,072	0,9629	35,557	36,500°	51,352°
6.	50,903	49,097	0,9635	49,044	51,458°	52,487°

Zur Berechnung der Kurve diente die Gleichung:

$$(a)_D = A + B\,q$$

Es ergiebt sich:

I. aus Lösung 6, 5:

$$(a)_D = 56{,}4744 - 0{,}081216\,q;$$

II. aus Lösung 6, 4:

$$(a)_D = 56{,}4317 - 0{,}080347\,q;$$

III. aus Lösung 6, 3:

$$(a)_D = 56{,}7788 - 0{,}087416\,q;$$

IV. aus Lösung 5, 3:

$$(a)_D = 57{,}2648 - 0{,}093748\,q.$$

Aus diesen vier Gleichungen resultiert als Mittel:

$$(\alpha)_D = 56{,}7374 - 0{,}085682\ q,$$

welche folgende Interpolationswerte liefert:

Lösung	Buttersäure q	$(\alpha)_D$ beobachtet	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
3	76,758	50,069 °	50,161 °	+ 0,092 °
4	68,388	50,937 °	50,878 °	— 0,059 °
5	63,072	51,352 °	51,333 °	— 0,019 °
6	49,097	52,487 °	52,530 °	+ 0,043 °

Setzt man in dieser Gleichung

$q = 0$, so ist $(\alpha)_D = 56{,}737°$ und

$q = 100$, so ist $(\alpha)_D = 48{,}17°$.

Für die Koncentration c folgt aus der Gleichung:

$$(\alpha)_D = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}\ c$$

I. aus Lösung 6, 5:

$$(\alpha)_D = 48{,}3598 + 0{,}084152\ c;$$

II. aus Lösung 6, 4;

$$(\alpha)_D = 48{,}4039 + 0{,}083253\ c;$$

III. aus Lösung 6, 3:

$$(\alpha)_D = 48{,}0439 + 0{,}090594\ c;$$

IV. aus Lösung 1, 3:

$$(\alpha)_D = 47{,}8967 + 0{,}097176\ c.$$

Diese vier Gleichungen ergeben im Mittel:

$$(\alpha)_D = 48{,}1761 + 0{,}088794\ c.$$

Wird in dieser Gleichung $c = 100$ gesetzt, so resultirt für (α) der Wert:

$$(\alpha)_D = 57{,}056°$$

Valeriansäure. (Tafel I).

In Anwendung kam die Isovaleriansäure eine ölige, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit vom specifischen Gewicht $d\ \frac{20}{4} = 0{,}92953$; bei der Destillation ging sie bei 173° über. Es wurden 7 Lösungen dargestellt, welche Koncentrationen von 4,36 % bis zu solchen von 43% Kampher umfassten. Bei der Berechnung des specifischen Drehungsvermögens dieser einzelnen Lösungen zeigte sich, dass die Werte für $(\alpha)_D$ ein Minimum mit Lösung 6 bei ungefähr 61 % Lösemittel erreichten, von diesem aus wuchs das specifische Rotationsvermögen nach beiden Seiten, d. h. sowohl mit abnehmendem als auch mit zunehmendem Procentgehalt an Lösungsmittel

und zwar nach letzterer Seite in einem bedeutend stärkeren Masse.

Die graphische Darstellung ergab eine Kurve, welche von dem durch Rechnung und Zeichnung gefundenen Anfangspunkt auf der Ordinatenachse $A = 57{,}7^0$ zunächst mit wachsenden Mengen des Lösemittels bis ungefähr $q = 45\%$ unter schwacher Krümmung langsam abfiel. Von hier ab bildet die Kurve bis $q = 73\%$ einen gegen die Abscissenachse ganz schwach konvexen Bogen, dessen Scheitel das Minimum von $(a)_D$ mit 61% Lösemittel angiebt. Zwischen 73% bis 90% Säure steigt dann die Kurve plötzlich sehr bedeutend an (von $[a]_D$ $53{,}4^0$ bis $[a]_D = 58{,}2^0$) und läuft bei noch höherem Gehalt an Lösemittel fast parallel zur Ordinatenachse

Da dieser Verlauf der Kurve sich völlig von dem aller bisher untersuchten Lösungen unterschied, und ein ähnliches Verhalten bis jetzt überhaupt noch nicht beobachtet worden ist, war ein Zweifel an der Richtigkeit des gefundenen Resultats wohl berechtigt Deshalb wurde mit demselben Materiale eine zweite Reihe von sechs Lösungen hergestellt, deren Werte für (a) aber zum Teil genau in den Verlauf der ersten Kurve hineinfielen, zum Teil dieselbe nach beiden Seiten hin im gleichen Sinn verlängerten So fand das sehr merkwürdige Resultat aus der ersten Versuchsreihe seine vollkommene Bestätigung.

Die gefundene Kurve zeigt deutlich den Charakter einer Hyperbel, da sie an ihrem Scheitel am stärksten gekrümmt ist und von da aus mit stetig schwächer werdender Krümmung nach beiden Seiten in beinahe grade Linien ausläuft, welche mit einander divergieren. Der Versuch, sie als solche zu berechnen, scheiterte daran, dass die Lage des Scheitelpunktes nicht genau bestimmbar ist; ferner, dass sie zu dem angenommenen Koordinatensystem nicht nur verschoben, sondern auch gegen dasselbe um einen unbekannten Winkel gedreht liegt. Aus der hierdurch bedingten komplicierteren Hyperbelgleichung waren hinreichend genaue Werte nicht zu erhalten, daher wurde die einfachere Gleichung

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

vorgezogen, wobei die schwächer koncentrierten Lösungen freilich unberücksichtigt bleiben mussten. Dies konnte um so leichter geschehen, da solche Lösungen für die Bestimmung von A nur von untergeordnetem Einfluss sind, wenn das Abnehmen von $(a)_D$, wie in unserem Falle, nicht proportional der Zunahme von q stattfindet. Aus den koncentrierteren Lösungen beider Beobachtungsreihen ist eine Gleichung abgeleitet worden, welche das Stück der Kurve zwischen 47 % bis 73 % Lösungsmittel umfasst. Innerhalb dieser Grenzen ergeben sich annähernd genaue Werte für $(a)_D$ zwischen der Berechnung und der Beobachtung.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	1,0732 gr	1,0743 gr
Lösung 1	24,6048 gr	24,6331 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,93133
Kampher 4,361%
Valeriansäure 95,639%

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob Winkel	7,960°	7,920°
Nullpunkte	2,425°	2.335°
	5,535°	5,585°

$(a)_D = 68{,}407°$ $a = 5{,}560°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	2,2736 gr	2,2760 gr
Lösung 2	24,0348 gr	24,0624 gr

sp G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,93354
Kampher 9,459 %
Valeriansäure 90,541 %

	I. Halbkreis	II Halbkreis
Beob. Winkel	12,663°	12,653°
Nullpunkte	2,425°	2,335°
	10,238°	10,318°

$(a)_D = 58{,}169°$ $a = 10{,}278°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	4,6156 gr	4,6205 gr
Lösung 3	25,2453 gr	25,2741 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,93724
Kampher 18,282 %
Valeriansäure 81,718 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	21,043°	21,047°
Nullpunkte	2,335°	2,375°
	18,708°	18,672°

$(a)_D = 54{,}511°$ $a = 18{,}690°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	7,2868 gr	7,2946 gr
Lösung 4	26,2162 gr	26,2458 gr

sp. G. $d\ ^{20}_{4}$ 0,94087
Kampher 27,793 %
Valeriansäure 72,207 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	30,300°	30,317°
Nullpunkte	2,375°	2,420°
	27,925°	27,897°

$(a)_D = 53{,}341°$ $a = 27{,}911°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	7,2663 gr	7,2741 gr
Lösung 5	21,8703 gr	21,8951 gr

sp G. $d\ ^{20}_{4}$ 0,94297
Kampher 33,223 %
Valeriansäure 66,777 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	35,723°	35,543°
Nullpunkte	2,275°	2,210°
	33,448°	33,333°

$(a)_D = 53{,}280°$ $a = 33{,}391°$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	10,8293 gr	10,8409 gr
Lösung 6	28,0871 gr	28,1186 gr

sp. G. $d\ ^{20}_{4}$ 0,94489
Kampher 38,554 %
Valeriansäure 61,446 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	41,120°	41,177°
Nullpunkte	2,430°	2,443°
	38,690°	38,734°

$(a)_D = 53{,}104°$ $a = 38{,}712°$

	in Luft	luftleer
VII. Kampher	9,8822 gr	9,8928 gr
Lösung 7	22,9625 gr	22,9881 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4} = 0{,}94673$
Kampher 43,034 %
Valeriansäure 56,966 %

	I. Halbkreis
Beob. Winkel	45,515°
Nullpunkte	2,190°
a	43,325°

$(a)_D = 53{,}158°$

Lösung	Kampher p	Valeriansäure q	Specif. Gew. $d\,\frac{20}{4}$	Koncentration c	Ablenkg. für L = 200 1mm a	$(a)_D$
1	4,361	95,639	0,9313	4,062	5,560°	68,407°
2	9,459	90,541	0,9335	8,830	10,278°	58,169°
3	18,282	83,718	0,9372	17,134	18.690°	54,511°
4	27,793	72,207	0,9409	26,150	27,911°	53,341°
5	33,223	66,777	0,9429	31,328	33,391°	53,280°
6	38,554	61,446	0,9449	36,430	38,712°	53,104°
7	43,034	56,966	0,9467	40,742	43,325°	53,158°

Zweite Versuchsreihe.

	in Luft	luftleer
I. Kampher:	0,5368 gr	0,5374 gr
Lösung 1	17,6138 gr	17,6340 gr

sp. G. d. $\frac{20}{4}$ 0,93089
Kampher 3,0475 %
Valeriansäure 96,9525 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	6,725°	6,765°
Nullpunkte	2,400°	2,420°
	4,325°	4,345°

$(a)_D = 76{,}443°$ $a = 4{,}335°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	2,2547 gr.	2,2571 gr
Lösung 2.	17,8490 gr.	17,8693 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,93492
Kampher 12,631 %
Valeriansäure 87,369 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	15,660 °	15,533 °
Nullpunkte	2,385 °	2,360 °
	13,275 °	13,173 °

$(a)_D = 56{,}017°$ $a = 13{,}224°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	5,3408 gr	5,3465 gr
Lösung 3	19,7358 gr	19,7581 gr

sp. G. $d\ \frac{20}{4}$ 0,94055
Kampher 27,060 %
Valeriansäure 72,940 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	29,567 °	29,580 °
Nullpunkte	2,390 °	2,420 °
	27,177 °	27,160 °

$(a)_D = 53{,}400°$ $a = 27{,}168°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	7,9668 gr	7,9754 gr
Lösung 4	21,6999 gr	21,7242 gr

sp. Gewicht 0,94443
Kampher 36,712 %
Valeriansäure 63,288 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	39,220 °	39,290 °
Nullpunkte	2,355 °	2,410 °
	36,865 °	36,880 °

$(a)_D = 52{,}203°$ $a = 36{,}873°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	11,1727 gr	11,1847 gr
Lösung 5	23,9167 gr	23,9435 gr

sp. G. $d\ \frac{20}{4}$ 0,94793
Kampher 46,713 %
Valeriansäure 53,287 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	49,650 °	49,543 °
Nullpunkte	2,455 °	2,390 °
	47,195 °	47,153 °

$(a)_D = 53{,}294°$ $a = 47{,}174°$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	13,5329 gr	13,5474 gr
Lösung 6	25,8523 gr	25,8701 gr
sp. G. d $\frac{20}{4}$	0,94987	
Kampher	52,367 %	
Valeriansäure	47,633 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	55,505 °	55,560 °
Nullpunkte	2,380 °	2,420 °
	53,125 °	53,140 °

$(a)_D = 53{,}434°$ $\quad a = 53{,}133°$

Lösung	Kampher p	Valeriansäure q	Specif. Gew. d $\frac{20}{4}$	Koncentration c	blenkg für L=199,9 mm a	$(a)_D$
1	3,048	96,952	0,9309	2,837	4,335 °	76,443 °
2	12,631	87,369	0,9349	11,809	13,224 °	56,017 °
3	27,060	72,940	0,9406	25,451	27,168 °	53,400 °
4	36,712	62,288	0,9444	34,672	36,873 °	53,203 °
5	46,713	53,287	0,9479	44,281	47,174 °	53,294 °
6	52,367	47,633	0,9499	49,743	53,133 °	53,434 °

Für die stärker koncentrierten Lösungen wurde die Gleichung:

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

zu Grunde gelegt, und es folgt aus Lösung 4, 5, 6:

$$(a)_D = 57{,}1528 - 0{,}125724\,q + 0{,}0010004\,q^2.$$

Diese Gleichung liefert folgende Interpolationswerte:

Lösung	Valeriansäure q	$(a)_D$ beobachtet	$(a)_D$ berechnet	Differenz
3	72,940	53,400 °	53,305 °	— 0,095 °
4	72,207	53,341 °	53,281 °	— 0,060 °
5	66,777	53,280 °	53,218 °	— 0,062 °
6	61,446	53,104 °	53,205 °	+ 0,101 °
7	56,966	53,158 °	53,237 °	+ 0,079 °

Für die Koncentration c folgt aus der Gleichung:

$$(a)_D = A + B\,c + C\,c^2$$

aus Lösung 4, 5, 6:

$$(a)_D = 54{,}5214 - 0{,}075212\,c + 0{,}00107256\,c^2$$

Wird c = 100 gesetzt in dieser Gleichung, so folgt für

$$(a)_D = 57{,}726°.$$

Kapronsäure (Tafel I).

Ursprünglich war beabsichtigt, die Untersuchungen für die Säuren mit der Valeriansäure abzuschliessen, jedoch nach der eigentümlichen Einwirkung derselben auf das specifische Rotationsvermögen des Kamphers erschien es sehr wünschenswert, auch den Einfluss einer noch höher konstituierten Fettsäure zu bestimmen. Hierzu wurde eine Kapronsäure gewählt, welche ein specifisches Gewicht von $d\,{}^{20}_{4}$: 0,92204 besass, und acht Lösungen mit derselben untersucht.

Die graphische Darstellung zeigt die grösste Aehnlichkeit mit der Kurve der Valeriansäure. Mit zunehmender Verdünnung tritt zunächst ebenfalls eine schwache Verminderung des Drehungsvermögens ein, die aber, ebensowenig wie bei der Valeriansäure, proportional der Zunahme von Lösemittel erfolgt; dann ergiebt sich bei einem Gehalte von ungefähr 63,5 % Lösungsmittel ein Minimum von $(a)_D$, von dem aus das Drehungsvermögen zunächst bis gegen q = 81,5 % langsam, dann aber schnell bis zu Werten wächst, welche das theoretische Rotationsvermögen des reinen Kamphers bedeutend übertreffen. Auch hier ist aus denselben Gründen wie vorhin eine Formel für die Beziehungen zwischen Lösungsmittel und aktiver Substanz nur aus den Lösungen 3 bis 6, welche 18,5 % bis 49,8 % Kampher enthalten, abgeleitet worden. Diese Interpolationsgleichung ergab sich mit hinreichender Genauigkeit als mittlerer Wert zweier Gleichungen.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	0,3548 gr	0,3552 gr
Lösung 1	15,3409 gr	15,3587 gr

sp. G. $d\,{}^{20}_{4}$	0,92317
Kampher	2,313 %
Kapronsäure	97,687 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	5,335 °	5,245 °
Nullpunkte	2,430 °	2,415 °
	2,905 °	2,830 °

$(a)_D$ = 67,193 ° a = 2,868 °

	in Luft	luftleer
II. Kampher	1,3655 gr	1,3669 gr
Lösung 2	16,0113 gr	16,0299 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,92591
Kampher 8,528 %
Kapronsäure 91,472 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	11,210 °	11,245 °
Nullpunkte	2,170 °	2,345 °
	9,040 °	8,900 °

$(a)_D = 56{,}512\,^\circ$ $\quad a = 8{,}920\,^\circ$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	3,1304 gr	3,1337 gr
Lösung 3	16,9294 gr	16,9488 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,93045
Kampher 18,489 %
Kapronsäure 81,511 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	20,720 °	20,725 °
Nullpunkte	2,170 °	2,345 °
	18,550 °	18,380 °

$(a)_D = 53{,}695\,^\circ$ $\quad a = 18{,}465\,^\circ$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	4,5678 gr	4,5727 gr
Lösung 4	17,4423 gr	17,4622 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,93379
Kampher 26,186 %
Kapronsäure 73,814 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	28,410 °	28,500 °
Nullpunkte	2,355 °	2,330 °
	26,055 °	26,170 °

$(a)_D = 53{,}422\,^\circ$ $\quad a = 26{,}113\,^\circ$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	8,3514 gr	8,3603 gr
Lösung 5	22,8803 gr	22,9161 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,93836
Kampher 36,482 %
Kapronsäure 63,518 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	38,850 °	38,925 °
Nullpunkt	2,430 °	2,500 °
	36,420 °	36,425 °

$(a)_D = 53{,}224\,^\circ$ $\quad a = 36{,}423\,^\circ$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	9,9683 gr	9,9790 gr
Lösung 6	23,0216 gr	23,0476 gr
sp. G. d_4^{20}	0,94119	
Kampher	43,302 %	
Kapronsäure	56,698 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	45,803 °	45,953 °
Nullpunkte	2,310 °	2,335 °
	43,493 °	43,618 °
$(a)_D = 53{,}463$ °	$(a) = 43{,}556$ °	

	in Luft	luftleer
VII. Kampher	12,4029 gr	12,4161 gr
Lösung 7	25,9064 gr	25,9347 gr
sp. G. d_4^{20}	0,94307	
Kampher	47,875 %	
Kapronsäure	52,125 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	50,687 °	50,847 °
Nullpunkte	2,355 °	2,370 °
	48,332 °	48,477 °
$(a)_D = 53{,}634$ °	$a = 48{,}405$ °	

	in Luft	luftleer
VIII. Kampher	13,1153 gr	13,1294 gr
Lösung 8	26,3143 gr	26,3440 gr
sp. G. d_4^{20}	0,94399	
Kampher	49,838 %	
Kapronsäure	50,162 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	52,987 °	52,793 °
Nullpunkte	2,450 °	2,377 °
	50,537 °	50,416 °
$(a)_D = 53{,}671$ °	$a = 50{,}477$ °	

Lösung	Kampher p	Kapronsäure q	Specif. Gewicht d_4^{20}	Konzentration c	Ablenkung für L = 199,9 mm α	$(\alpha)_D$
1	2,313	97,687	0,9232	2,135	2,868°	67,193°
2	8,528	91,472	0,9259	7,896	8,920°	56,512°
3	18.489	81,511	0,9305	17,203	18,465°	53,695°
4	26,186	73,814	0,9338	24,451	26,113°	53,422°
5	36,482	63,518	0,9384	34,233	36,422°	53 224°
6	43.302	56,698	0,9412	40,756	43,556°	53 463°
7	47,875	52,125	0,9431	45,149	48,405°	53,634°
8	49,838	50,162	0,9440	47,048	50,477°	53,671°

Aus der Gleichung:

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2$$ folgt:

I. aus Lösung 8, 6, 4:

$(a)_D = 59{,}0021 - 0{,}172155\,q + 0{,}00131327\,q^2$

II. aus Lösung 8, 6, 3:

$(a)_D = 58{,}8054 - 0{,}164759\,q + 0{,}00124403\,q^2$.

Als Mittel beider Gleichungen folgt:

$(a)_D = 58{,}904 - 0{,}16846\,q + 0{,}00127865\,q^2$.

Aus ihr folgen diese Interpolationswerte:

Lösung	Kapronsäure q	$(a)_D$ beobachtet	$(a)_D$ berechnet	Differenz
3	81,511	53,695 °	53,668 °	— 0,027 °
4	73,814	53,422 °	53,436 °	+ 0,014 °
5	63,518	53,224 °	53,362 °	+ 0,138 °
7	52,125	53,634 °	53,597 °	— 0,037 °

Wird $q = 0$ gesetzt, so ist $(a)_D = 58{,}90°$.

Aus der Gleichung für die Koncentration

$$(a)_D = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}\,c + \mathfrak{C}\,c^2$$ folgt:

I. aus Lösung 8, 6, 4:

$(a)_D = 54{,}8725 - 0{,}085629\,c + 0{,}00135172\,c^2$,

II. aus Lösung 8, 6, 3:

$(a)_D = 54{,}7076 - 0{,}093183\,c + 0{,}00143777\,c^2$,

aus welchen sich als Mittel ergiebt:

$(a)_D = 54{,}79 - 0{,}089405\,c + 0{,}00139464\,c^2$.

Wird $c = 100$ gesetzt, so ist $(a)_D = 59{,}797°$.

II. Einfluss der Alkohole auf das specifische Drehungsvermögen des Kamphers.

Die zweite Hälfte der Untersuchungen bildeten Versuche mit der homologen Reihe der Alkohole; es dienten als Lösungsmittel: Methylalkohol, Aethylalkohol, Propylalkohol, tertiärer Butylalkohol und Isobutylalkohol. Den Schluss bildeten Versuche mit gewöhnlichem Gährungsamylalkohol.

Alle Alkohole wurden, wie schon oben erwähnt, durch fraktionierte Destillation gereinigt und durch gebrannten Kalk getrocknet; zur Reinigung des Kamphers diente ebenfalls das vorhin beschriebene Verfahren.

Methylalkohol (Tafel II.)

Der zu den Untersuchungen benutzte Methylalkohol siedete zwischen 66/67 °; er besass ein spe-

cifisches Gewicht von $d\,\frac{20}{4} = 0{,}79147$ bei 20° C. Ziemlich leicht löste er Kampher auf; aber aus koncentrierten Lösungen schied sich derselbe häufig wieder aus, indem der Alkohol bei dem unvermeidlichen Oeffnen der Kölbchen mit grosser Lebhaftigkeit verdunstete, so dass sich der Hals wie der Glasstopfen des Gefässes mit feinen Krystallnadeln dicht bedeckte. Infolge der Flüchtigkeit des Methylalkohols misslangen anfänglich trotz grosser Mühe und Vorsicht viele Beobachtungen. Erschwert wurden dieselben ausserdem dadurch, dass die Temperatur des Laboratoriums und der Dunkelkammer oft infolge der herrschenden Sommerwärme über 20° C stieg. Die acht hergestellten Mischungen ergaben bei ihrer Darstellung in graphischer Form eine schwach gekrümmte Kurve, die in ihrem ganzen Verlaufe derjenigen der Ameisensäure ziemlich nahekommt, nur dass sie mit zunehmender Verdünnung nicht so stark abfällt als diese. Aus zwei Gleichungen der Form:

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

folgte die Schlussgleichung, die streng zur Interpolation zwischen q = 39% bis q = 83% dient.

		in Luft	luftleer
I. Kampher		1,0799 gr	1,0810 gr
Lösung 1		15,2403 gr	15,2610 gr
	sp. G. $d\,\frac{20}{4}$	0,80239	
	Kampher	7,084 %	
	Methylalkohol	92,916 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	6,980°	6,950°
Nullpunkte	2,435°	2,390°
	4,545°	4,560°

$(a)_D = 40{,}066°$ $\qquad$ $a = 4{,}553°$

		in Luft	luftleer
II. Kampher		2,5534 gr	2,5562 gr
Lösung 2		15,5758 gr	15,5965 gr
	sp. G. $d\,\frac{20}{4}$	0,81655	
	Kampher	16,389 %	
	Methylalkohol	83,611 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	13,425 °	13,325 °
Nullpunkte	2,400 °	2,315 °
	11,025 °	11,010 °

$(a)_D = 41{,}183\,^\circ$ $\qquad a = 11{,}018\,^\circ$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	4,7590 gr	4,7641 gr
Lösung 3	14,5468 gr	14,5654 gr

sp. G. d_4^{20} 0,84297
Kampher 32,708 %
Methylalkohol 67,292 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	25,975 °	26,025 °
Nullpunkte	2,315 °	2,400 °
	23,660 °	23,625 °

$(a)_D = 42{,}895\,^\circ$ $\qquad a = 23{,}643\,^\circ$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	7,1207 gr	7,1283 gr
Lösung 4	17,6538 gr	17,6700 gr

sp. G. d_4^{20} 0,85591
Kampher 40,328 %
Methylalkohol 59,672 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	32,565 °	32,600 °
Nullpunkte	2,330 °	2,390 °
	30,235 °	30,210 °

$(a)_D = 43{,}802\,^\circ$ $\qquad a = 30{,}223\,^\circ$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	7,5594 gr	7,5675 gr
Lösung 5	16,0296 gr	16,0495 gr

sp. G. d_4^{20} 0,86737
Kampher 47,151 %
Methylalkohol 52,849 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	38,870 °	38,930 °
Nullpunkte	2,330 °	2,390 °
	36,540 °	36,540 °

$(a)_D = 44{,}695\,^\circ$ $\qquad a = 36{,}540\,^\circ$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	7,9114 gr	7,9199 gr
Lösung 6	15,7567 gr	15,7762 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,87215
Kampher 50,202 %
Methylalkohol 49,798 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	41,845 °	41,885 °
Nullpunkte	2,320 °	2,340 °
	39,525 °	39,545 °

$(a)_D = 45{,}172°$ $a = 39{,}535°$

	in Luft	luftleer
VII. Kampher	7,759 gr	7,7673 gr
Lösung 7	13,3785 gr	13,3947 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,88613
Kampher 57,988 %
Methylalkohol 42,012 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	49,954 °	50,025 °
Nullpunkte	2,355 °	2,370 °
	47,599 °	47,655 °

$(a)_D = 46{,}367°$ $a = 47{,}627°$

	in Luft	luftleer
VIII. Kampher	8,5666 gr	8,5758 gr
Lösung 8	14,1026 gr	14,1196 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,89033
Kampher 60,737 %
Methylalkohol 39,263 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	52,863 °	52,915 °
Nullpunkte	2,360 °	2,410 °
	50,503 °	50,505 °

$(a)_D = 46{,}721°$ $a = 50{,}504°$

Lösung	Kampher p	Methylalkohol q	Specif. Gew. $d\,\frac{20}{4}$	Koncentration c	Ab'en kg. für L 199,9mm α	$(a)^D$
1.	7,084	92,916	0,8024	5,684	4,553 °	40,066 °
2.	16,389	83,611	0,8166	13,383	11,018 °	41,183 °
3.	32.708	67,292	0,8430	27,573	23,643 °	42,895 °
4.	40,328	59.672	0 8559	34,517	30.223 °	43,802 °
5.	47,151	52 849	0 8674	40 898	36,540 °	44,695 °
6.	50.202	49,798	0,8722	43,783	39,535 °	45,172 °
7.	57,988	42,012	0,8861	51,384	47,627 °	46,367 °
8.	60,737	39,263	0,8903	54,076	50,504 °	46,721 °

Zur Berechnung der Interpolationsformel diente die Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

Es folgt:

I. aus Lösung 8, 5, 3

$(\alpha)_D = 54{,}3897 - 0{,}229625\,q + 0{,}00087396\,q^2$,

II. aus Lösung 7, 6, 3

$(\alpha)_D = 54{,}75433 - 0{,}2381389\,q + 0{,}00092214\,q^2$.

Als Mittel ergiebt sich:

$(\alpha)_D = 54{,}572 - 0.233882\,q + 0{,}00089805\,q^2$.

Wird in dieser Formel:

$q = 0$, dann ist $(\alpha)_D = 54{,}57^{2\,0}$ und

$q = 100$, „ „ $(\alpha)^D = 40{,}16^0$.

Sie giebt folgende Interpolationswerte:

Lösung	Methylalkohol q	$(\alpha)^D$ beobachtet	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
2	83,611	41,183°	41,295°	+ 0,112°
3	67,292	42,895°	42,895°	± 0,000°
4	53,672	43,802°	43,813°	+ 0,011°
5	52,849	44,695°	44,719°	+ 0,024°
6	49,798	45,172°	45,152°	— 0,020°
7	42,012	46,367°	46,331°	— 0,036°
8	39,263	46,721°	46,773°	+ 0,052°

Unter Zugrundelegung der Koncentration folgt nach der Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + B\,c + C\,c^2:$$

I. aus Lösung 8, 5, 3

$(\alpha)_D = 39{,}9642 + 0{,}086886\,c + 0{,}0007039\,c^2$,

II. aus Lösung 7, 6, 3

$(\alpha)_D = 39{,}8715 + 0.090258\,c + 0{,}00070356\,c^2$.

Als Mittel beider resultiert:

$(\alpha)_D = 39{,}918 + 0{,}08857\,c + 0{,}00070373\,c^2$.

Wird $c = 100$ gesetzt, so ist

$(\alpha)_D = 55{,}812°$.

Aethylalkohol (Tafel II).

Der angewandte Aethylalkohol siedete bei 78—79° und hatte ein specifisches Gewicht $d_4^{20} = 0{,}79303$ bei 20°. Auch er löste Kampher leicht auf, und seine Lösungen erwiesen sich als beständiger. Die acht hergestellten Mischungen umfassten Koncentrationen von 8,8% bis 56,6% Kampher.

Die graphische Darstellung bot eine noch

schwächer gekrümmte Kurve dar, als die des Methylalkohols; aber sie wich doch von der geraden Linie zu viel ab, um die Anwendung der Gleichung für die Gerade zu gestatten. Die aufgestellte Interpolationsformel ist das Mittel aus zwei Gleichungen von der Form:

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

und umfasst das Stück von q = 43 % bis q 78 %.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	1,1904 gr	1,1917 gr
Lösung 1	13,4521 gr	13,4703 gr

sp. G. d_4^{20} 0,80607
Kampher 8,847%
Aethylalkohol 91,153%

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	8,605°	8,675°
Nullpunkte	2,330°	2,330°
	6,275°	6,345°

$(a)_D = 44{,}263°$ $a = 6{,}310°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	2,0651 gr	2,0683 gr
Lösung 2	13,5209 gr	13,5389 gr

sp. G. d_4^{20} 0,81582
Kampher 15,277 %
Aethylalkohol 84,723 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	13,290°	13,460°
Nullpunkte	2,330°	2,330°
	10,960°	11,130°

$(a)_D = 44{,}334°$ $a = 11{,}045°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	3,5137 gr	3,5174 gr
Lösung 3	15,7676 gr	15,7883 gr

sp. G. d_4^{20} 0,82643
Kampher 22,279 %
Aethylalkohol 77,721 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	18,920°	18,920°
Nullpunkte	2,435°	2,355°
	16,485°	16,565°

$(a)_D = 44{,}498°$ $a = 16{,}525°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	3,7762 gr	3,7802 gr
Lösung 4	14,5756 gr	14,5945 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,83203
Kampher 25,902 %
Aethylalkohol 74,098 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	21,845°	21,855°
Nullpunkte	2,335°	2,410°
	19,510°	19,445°

$(a)_D = 45{,}224°$ $a = 19{,}483°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	5,7660 gr	5,7722 gr
Lösung 5	19,9402 gr	19,9659 gr

sp G. d $\frac{20}{4}$ 0,83629
Kampher 28,91 %
Aethylalkohol 71,09 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	24,365°	24,440°
Nullpunkte	2,365°	2,390°
	22,000°	22,050°

$(a)_D = 45{,}568°$ $a = 22{,}025°$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	6,2575 gr	6,2642 gr
Lösung 6	15,0931 gr	15,1121 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,85701
Kampher 41,452 %
Aethylalkohol 58,548 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	35,595°	35,560°
Nullpunkte	2,350°	2,380°
	33,245°	33,180°

$(a)_D = 46{,}769°$ $a = 33{,}213°$

	in Luft	luftleer
VII. Kampher	9,0153 gr	9,0259 gr
Lösung 7	17,2066 gr	17,2278 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ = 0,87497
Kampher 52,392 %
Aethylalkohol 47,608 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	46,310 °	46,400 °
Nullpunkte	2,345 °	2,355 °
	43,965 °	44,045 °

$(a)_D = 48{,}021\,°$ $\qquad a = 44{,}005\,°$

	in Luft	luftleer
VIII. Kampher	9,4259 gr	9,4360 gr
Lösung 8.	16,6597 gr	16,6800 gr
sp. G. $d\ \frac{20}{4}$	0,88223	
Kampher	56,571 %	
Aethylalkohol	43,429 %	

	I. Halbkreis	II Halbkreis
Beob. Winkel	50,715 °	50,720 °
Nullpunkte	2,345 °	2,355 °
	48,370 °	48 365 °

$(a)_D = 48{,}481\,°$ $\qquad a = 48{,}368\,°$

Lösung	Kampher p	Aethylalkohol q	Specif. Gew. $d\ \frac{20}{4}$	Koncentration c	Ablenkg. für L 199,9 mm a	$(a)_D$
1	8,847	91,153	0,8061	7,131	6,310 °	44,263 °
2	15,277	84,723	0,8158	12,463	11,045 °	44,334 °
3	22,279	77,721	0,8264	18,412	16,525 °	44,898 °
4	25,902	74,098	0,8320	21,551	19,483 °	45,224 °
5	28,910	71,090	0,8363	24,179	22,025 °	45,568 °
6	41,452	58,548	0 8570	35,525	33,213 °	46,769 °
7	52,392	47,608	0,8750	45,842	44,005 °	48,021 °
8	56,571	43,429	0,8822	49,909	48,368 °	48,481 °

Zur Berechnung der Kurve wurde die Gleichung:

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

angewendet, und es ergiebt sich:

I. aus Lösung 8, 6, 5

$$(a)_D = 55{,}00472 - 0{,}177643\,q + 0{,}0006316\,q^2,$$

II. aus Lösung 7, 6, 4

$$(a)_D = 55{,}056148 - 0{,}174873\,q + 0{,}000569275\,q^2.$$

Das Mittel beider ist die Gleichung:

$$(a)_D = 55{,}0304 - 0{,}17626\,q + 0{,}00060044\,q^2$$

welche folgende Interpolationswerte liefert:

Lösung	Aethylalkohol q	$(a)_D$ beobachtet	$(a)_D$ berechnet	Differenz
3	77,721	44,898 °	44,958 °	+ 0,060 °
4	74,098	45,224 °	45,266 °	+ 0,042 °
5	71,090	45,568 °	45,535 °	— 0,033 °
6	58,548	46,769 °	46,768 °	— 0,001 °
7	47,608	48,021 °	47,999 °	— 0,021 °
8	43,429	48,481 °	48,508 °	+ 0,027 °

Wird in der Interpolationsgleichung gesetzt
$q = 0$ so ist $(a)_D = 55{,}03^0$ und
$q = 100$ so ist $(a)_D = 43{,}41^0$.
Bei der Koncentration liefert die Gleichung:

$$(a)_D = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}\, c + \mathfrak{C}\, c^2$$

folgende Werte:
I. aus Lösung 8, 6, 5:
$(a)_D = 43{,}44768 + 0{,}07533\ c + 0{,}000511289\ c^2$;
II. aus Lösung 7, 6, 4:
$(a)_D = 43{,}18096 + 0{,}0852387\ c + 0{,}00044377\ c^2$
Das Mittel ist:
$(a)_D = 43{,}3143 + 0{,}080284\ c + 0{,}00047753\ c^2$
Wird hierin $c = 100$ gesetzt, so folgt

$$(a)_D = 56{,}118^0$$

Propylalkohol (Tafel II).

Der normale Propylalkohol besass ein specifisches Gewicht d_4^{20} : 0,80437, destillierte bei 97 ° über und zeigte ein etwas geringeres Löslichkeitsvermögen für Kampher als der Aethylalkohol. Im ganzen wurden sieben Lösungen mit ihm hergestellt.

Die gefundenen Werte für $(a)_D$ ergaben bei graphischer Darstellung eine ganz schwache Kurve; doch traten bei der Gleichung für die Gerade

$$(a)_D = A + B\, q$$

auch hier schon grössere Differenzen zwischen den gefundenen und berechneten Werten von $(a)_D$ auf, welche bei Anwendung der erweiterten Formel:

$$(a)_D = A + B\, q + C\, q^2$$

sich auf die zweite, beziehungsweise dritte Decimalstelle beschränkten. Diese Interpolationsgleichung ist gültig für $q = 44{,}8\,\%$ bis $q = 94\,\%$.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	0,7549 gr	0,7557 gr
Lösung 1.	13,9393 gr	13,9580 gr

sp. G. d_4^{20}	0,81234
Kampher	5,414 %
Propylalko hol	94 586 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	6,295 °	6,275 °
Nullpunkte	2,385 °	2,350 °
	3,910 °	3,925 °

$(a)_D = 44{,}558^0$ $\qquad$ $a = 3{,}918^0$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	2,3703 gr	2,3728 gr
Lösung 2	13,9975 gr	14,0158 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,82856
Kampher 16,929 %
Propylalkohol 83,071 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	15,145°	15,115°
Nullpunkte	2,360°	2,355°
	12,785°	12,760°

$(a)_D = 45{,}551°$ $a = 12{,}773°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	5,1566 gr	5,1621 gr
Lösung 3	22,1053 gr	22,1338 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,83779
Kampher 23,322 %
Propylalkohol 76,678 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	20,440°	20,415°
Nullpunkte	2,410°	2,380°
	18,030°	18,035°

$(a)_D = 46{,}168°$ $a = 18{,}033°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	5,2266 gr	5,2322 gr
Lösung 4	16,7879 gr	16,8092 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,84901
Kampher 31,127 %
Propylalkohol 68,873 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	27,070°	27,160°
Nullpunkte	2,355°	2,360°
	24,715°	24,800°

$(a)_D = 46{,}864°$ $a = 24{,}758°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	5,6131 gr	5,6191 gr
Lösung 5	15,9614 gr	15,9815 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,85523
Kampher 35,160 %
Propylalkohol 64,840 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	30,780°	30,820°
Nullpunkte	2,380°	2,410°
	28,400°	28,410°

$(a)_D = 47{,}256°$ $a = 28{,}405°$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	9,8250 gr	9,8355 gr
Lösung 6	20,7392 gr	20,7647 gr

sp. G. d_4^{20} 0,87313
Kampher 47,367 %
Propylalkohol 52,633 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	42,487°	42,580°
Nullpunkte	2,380°	2,380°
	40,107°	40,200°

$(a)_D = 48{,}570°$ $a = 40{,}154°$

	in Luft	luftleer
VII. Kampher	10,0751 gr	10,0859 gr
Lösung 7	18,2537 gr	18,2764 gr

sp. G. d_4^{20} 0,88539
Kampher 55,185 %
Propylalkohol 44,815 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	50,520°	50,585°
Nullpunkte	2,380°	2,380°
	48,140°	48,205°

$(a)_D = 49{,}321°$ $a = 48{,}173°$

Lösung	Kampher p	Propylalkohol q	Specif. Gew. d_4^{20}	Koncentration c	Ablenkg. für L = 199,9 mm a	$(a)_D$
1	5,414	94,586	0,8123	4,398	3,918°	44,558°
2	16,929	83,071	0,8286	14,027	12,773°	45,551°
3	23,322	76,678	0,8378	19,540	18,033°	46,168°
4	31,127	68,873	0,8490	26,428	24,758°	46,861°
5	35,160	64,840	0,8552	30,071	28,405°	47,256°
6	47,367	52,633	0,8731	41,357	40,154°	48,570°
7	55,185	44,815	0,8854	48,861	48,173°	49,321°

Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2.$$

Es ergiebt sich:

I. aus Lösung 7, 5, 3:

$(a)_D \quad 54{,}9645 - 0{,}141695\,q + 0{,}000351785\,q^2$

II. aus Lösung 6, 5, 2:

$(a)_D \quad 55{,}81965 - 0{,}162167\,q + 0{,}00046408\,q^2$

Das Mittel aus beiden ist:

$(a)_D \quad 55{,}392 - 0{,}15193\,q + 0{,}00040793\,q^2$

Diese Gleichung liefert folgende Werte:

Lösung	Propylalkohol q	$(\alpha)_D$ beobachtet	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
1	94,586	44,558 °	44,671 °	+ 0,113 °
2	83,071	45,551 °	45,586 °	+ 0,035 °
3	76,678	46,168 °	46,141 °	— 0,027 °
4	68,873	46,864 °	46,863 °	— 0,001 °
5	64,840	47,256 °	47,256 °	± 0,000 °
6	52,634	48,570 °	48,526 °	— 0,044 °
7	48,815	49,321 °	49,402 °	+ 0,081 °

Setzt man in dieser Gleichung:

$q = 0$, so ist $(\alpha)_D = 55{,}39°$

$q = 100$, so ist $(\alpha)_D = 44{,}28°$

Bei Anwendung der Koncentration ergab sich nach der Gleichung:

$$(\alpha)_D = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}\, c + \mathfrak{C}\, c^2$$

I. aus Lösung 7, 5, 3

$$(\alpha)_D = 44{,}2813 + 0{,}092174\ c + 0{,}00022451\ c^2$$

II. aus Lösung 6, 5, 2

$$(\alpha)_D = 44{,}2175 + 0{,}089895\ c + 0{,}00037141\ c^2$$

Das Mittel beider ist:

$$(\alpha)_D = 44{,}2492 + 0{,}091034\ c + 0{,}00029796\ c^2.$$

Wird hierin $c = 100$ gesetzt, so ist

$$(\alpha)_D = 56{,}332°$$

Isobutylalkohol (Tafel II).

Der Isobutylalkohol (Gährungsbutylalkohol) hatte ein specifisches Gewicht $d_4^{20} : 0{,}80213$ und destillierte bei 138 ° über. Die sechs hergestellten Lösungen enthielten 5,6 % bis 53,4 % Kampher. Die gefundenen Werte für $(\alpha)_D$ ergaben bei graphischer Darstellung eine gerade Linie, so dass die Gleichung

$$(\alpha)_D = A + B\ q$$

Anwendung finden konnte, welche einige unbedeutende Abweichungen zwischen der Beobachtung und der Rechnung in der zweiten Decimale zeigt. Die abgeleitete Interpolationsgleichung ist das Mittel aus drei berechneten Gleichungen und gilt für sämtliche beobachtete Mischungen von $q = 46{,}6$ % bis $q = 94{,}4$ %.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	0,8045 gr	0,8054 gr
Lösung 1	14,3285 gr	14,3477 gr

sp. G. d_4^{20} 0,80995
Kampher 5,613 %
Isobutylalkohol 94,387 %

	I. Halbkreis	I. Halbkreis
Beob. Winkel	6,435°	6,435°
Nullpunkt	2,372°	2,368°
	4,063°	4,067°

$(a)_D = 44{,}726°$ $a = 4{,}065°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	2,4176 gr	2,4201 gr
Lösung 2	15,4901 gr	15,5106 gr

sp. G. d_4^{20} 0,82402
Kampher 15,603 %
Isobutylalkohol 84,397 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	14,140°	14,125°
Nullpunkt	2,370°	2,370°
	11,770°	11,755°

$(a)_D = 45{,}766°$ $a = 11{,}763°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	5,2560 gr	5,2617 gr
Lösung 3	17,3964 gr	17,4185 gr

sp. G. d_4^{20} 0,84597
Kampher 30,208 %
Isobutylalkohol 69,792 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	26,470°	26,500°
Nullpunkte	2,350°	2,405°
	24,120°	24,095°

$(a)_D = 47{,}193°$ $a = 24{,}108°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	5,4988 gr	5,5047 gr
Lösung 4	17,1619 gr	17,1837 gr

sp. G. d_4^{20} 0,84825
Kampher 32,034 %
Isobutylalkohol 67,966 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	28,070°	28,110°
Nullpunkte	2,350°	2,420°
	25,720°	25,690°

$(a)_D = 47{,}322°$ $a = 25{,}705°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	9,0800 gr	9,0897 gr
Lösung 5	20,7127 gr	20,7384 gr
sp. G. d $\frac{20}{4}$	0,86657	
Kampher	43,873 %	
Isobutylalkohol	56,127 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	39,230 °	39,235 °
Nullpunkte	2,280 °	2,300 °
	36,950 °	39,935 °

$(a)_D = 48{,}608°$ $\qquad a = 36{,}943°$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	9,4588 gr	9,4690 gr
Lösung 6	17,7203 gr	17,7419 gr
sp. G. d $\frac{20}{4}$	0,88173	
Kampher	53,371 %	
Isobutylalkohol	46,629 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	48,810 °	48,890 °
Nullpunkte	2,280 °	2,300 °
	46,530 °	46,590 °

$(a)_D = 49{,}494°$ $\qquad a = 46{,}560°$

Lösung	Kampher p.	Isobutylalkohol q.	Specif. Gewicht d $\frac{20}{4}$	Koncentration c.	Ablenkung für L = 199,9 mm. α	$(\alpha)_D$
1	5,613	94,387	0,8100	4,547	4,065 °	44,726 °
2	15,603	84,397	0,8240	12,857	11,763 °	45,766 °
3	30,208	69,792	0,8460	25,555	24,108 °	47,193 °
4	32,034	67,966	0,8483	27,174	25,705 °	47,322 °
5	43,873	56,127	0,8666	38,020	36,943 °	48,608 °
6	53,371	46,629	0,8817	47,059	46,560 „	49,494 „

Zur Berechnung wurde die Gleichung:

$$(a)_D = A + B\,q$$

angewendet. Es ergiebt sich:

I. aus Lösung 6, 4:

$$(a)_D = 54{,}2408 - 0{,}101798\,q$$

II. aus Lösung 6, 2:

$$(a)_D = 54{,}0968 - 0{,}09871\,q$$

III. aus Lösung 5, 3:

$$(a)_D = 54{,}4197 - 0{,}103545\,q$$

Das Mittel aller 3 Gleichungen ist

$$(a)_D = 54{,}2524 - 0{,}101351\,q$$

Diese liefert folgende Interpolationswerte:

Lösung	Isobutylalkohol q	$(\alpha)_D$ beobachtet	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
1	94,387	44,726 o	44,686 o	—0,040 o
2	84,397	45,766 o	45,699 o	—0,067 o
3	69,792	47.193 o	47,179 o	—0,014 o
4	67,966	47,322 o	47,364 o	+0,042 o
5	56,127	48,608 o	48,564 o	—0,044 o
6	46,429	49,494 o	49,526 o	+0,032 o

Wird in der Interpolationsformel gesetzt,

$q = 0$, so ist $(\alpha)_D = 54{,}25°$ und
$q = 100$, so ist $(\alpha)_D = 44{,}12°$.

Für die Koncentration folgt nach der Gleichung:

$$(\alpha)_D = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}\, c.$$

I. aus Lösung 6, 4:

$$(\alpha)_D = 44{,}3539 + 0{,}109228\ c;$$

II. aus Lösung 6, 2;

$$(\alpha)_D = 44{,}3646 + 0{,}109\ c;$$

III. aus Lösung 5, 3:

$$(\alpha)_D = 44{,}2921 + 0{,}113516\ c.$$

Als Mittel aller drei resultiert

$$(\alpha)_D = 44{,}3369 + 0{,}110581\ c.$$

Wird in dieser Formel $c = 100$ gesetzt, so ist:

$$(\alpha)_D = 55{,}395°.$$

Tertiärer Butylalkohol (Tafel II).

Der tertiäre Butylalkohol, ein Trimethylkarbinol $(CH_3)_3\,C\,O\,H$ besass ein specifisches Gewicht d_4^{20} von 0,78959 und siedete gegen 84°. Er löste von allen Alkoholen am wenigsten Kampher auf, so dass die bei 20° als stärkste erreichte Koncentration unser sechs Lösungen nur 49,4 % Kampher enthielt, während die schwächste 6,6 % davon hatte.

Die graphische Darstellung führte annähernd auf eine Gerade mit kleinen Abweichungen nach beiden Seiten hin. Aus der für zwei verschiedenen Lösungsgruppen aufgestellten Gleichung:

$$(\alpha)_D = A + B\ q$$

leitete sich als mittlerer Wert eine Interpolationsformel her, welche das Stück von $q = 50{,}5$ % bis $q = 79$ % umschliesst.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	0,8321 gr	0,8330 gr
Lösung 1	12,5748 gr	12,5921 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,79589
Kampher 6,615 %
Butylalkohol 93,385 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	7,080 °	7,085 °
Nullpunkte	2,340 °	2,375 °
	4,740 °	4,710 °

$(a)_D = 44{,}893°$ $a = 4{,}725°$

	in Luft	luftleer
II. Kampher:	2,9985 gr	3,0017 gr
Lösung 2	14,3509 gr	14,3699 gr

sp. G. d. $\frac{20}{4}$ 0,82071
Kampher 20,889 %
Butylalkohol 79,111 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	18,160°	18,160°
Nullpunkte	2,340 °	2,375 °
	15,820 °	15,785 °

$(a)_D = 46{,}111°$ $a = 15{,}803°$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	1,7970 gr	1,7989 gr
Lösung 3	8,1912 gr	8,2020 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,82264
Kampher 21,931 %
Butylalkohol 78,069 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	19,065 °	19,065 °
Nullpunkte	2,390 °	2,365 °
	16,675 °	16,700 °

$(a)_D = 46{,}272°$ $a = 16{,}688°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	5,7206 gr	5,7267 gr
Lösung 4	14,8383 gr	14,8571 gr

sp. G. $d\,\frac{20}{4}$ 0,84847
Kampher 38,545 %
Butylalkohol 61,455 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	33,830°	33,885°
Nullpunkte	2,310°	2,320°
	31,520°	31,565°

$(a)_D = 48{,}248°$ $a = 31{,}543°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	8,6084 gr	8,6176 gr
Lösung 5	19,2331 gr	19,2573 gr
sp. G. $d\ ^{20}_{4}$	0,85863	
Kampher	44,75 %	
Butylalkohol	55,25 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	39,790°	39,845°
Nullpunkte	2,330°	2,330°
	37,460°	37,515°

$(a)_D = 48{,}807°$ $\qquad a = 37{,}486°$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	8,9054 gr	8,9149 gr
Lösung 6	18,0041 gr	18,0264 gr
sp. G. $d\ ^{20}_{4}$	0,86645	
Kampher	49,455 %	
Butylalkohol	50,545 %	

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	44,585°	44,675°
Nullpunkte	2,330°	2,330°
	42,255°	42,345°

$(a)_D = 49{,}382°$ $\qquad a = 42{,}300°$

Lösung	Kampher p	Butylalkohol q	Specif. Gew. $d\ ^{20}_{4}$	Koncentration c	Abgelenkg. für L = 199,9 mm a	$(a)_D$
1	6,615	93,385	0,7959	5,265	4,725°	44,893°
2	20,889	79,111	0,8207	16,144	15,803°	46,111°
3	21,931	78,069	0,8226	18,041	16,688°	46,272°
4	38,545	61,455	0,8485	32,705	31,543°	48,248°
5	44,749	55,250	0,8586	38,424	37,488°	48,807°
6	49,455	50,545	0,8665	42,851	42,300	49,382°

Die zur Berechnung angewandte Gleichung

$$(a)_D = A + B\,q$$

ergab:

I. aus Lösung 6, 5:

$$(a)_D = 55{,}5591 - 0{,}1222111\,q$$

II. aus Lösung 4, 3:

$$(a)_D = 55{,}557 - 0{,}118935\,q$$

Als Mittel beider resultiert:

$$(a)_D = 55{,}5581 - 0{,}120573\,q.$$

Die Interpolationswerte dieser Gleichung sind folgende:

Lösung	Butylalkohol q	$(\alpha)_D$ beobachtet	$(\alpha)_D$ berechnet	Differenz
2	79,111	46.111 o	46,019 o	—0,092 o
3	78,069	46,272 o	46,145 o	—0,127 o
4	61,455	48,248 o.	48,148 o	—0,100 o
5	55,250	48,807 o	48.896 o	+0,089 o
6	50,545	49,382 o	49,463 o	+0,081 o

Wird in der Gleichung gesetzt,

q = 0, so ist $(\alpha)_D$ = 55,56 o und
q = 100, so ist $(\alpha)_D$ = 43,50 o.

Mit der Koncentration ergeben sich aus der Gleichung:

$$(\alpha)_D = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}\ c$$

folgende Werte:

I. aus Lösung 6. 5:

$$(a)_D = 43{,}8163 + 0{,}129885\ c;$$

II. aus Lösung 4, 3;

$$(a)_D = 43{,}8407 + 0{,}1347594\ c.$$

Das Mittel beider ist;

$$(a)_D = 43{,}8285 + 0{,}132322\ c.$$

Wird c = 100 gesetzt, so ergiebt sich

$$(a)_D = 57{,}060\ ^0.$$

Amylalkohol.

Der verwendete Amylalkohol war der sogenannte Gährungsamylalkohol von einem specifischen Gewicht $d\ ^{20}_{4}$: 0,8107, welcher gegen 131—132 o überdestillierte Er war selbst aktiv, und zwar drehte er, dem Kampher entgegengesetzt, nach links. Seine Ablenkung der Polarisationsebene wurde in einer Röhre von 199,9 mm Länge bei 20 o C bestimmt zu $a = -1{,}435$ o, woraus für sein specifisches Drehungsvermögen folgt

$$(a)_D = -0{,}886\ ^o.$$

Mit diesem Alkoholgemisch von inaktivem Isobutylkarbinol und aktivem Amylalkohol sind sechs Lösungen hergestellt und in derselben Röhre beobachtet worden.

Da der Amylalkohol die Polarisationsebene nach links, der Kampher aber nach rechts ablenkt, so muss jeder abgelesene Drehungswinkel bei den Kampherlösungen um eine gewisse Grösse zu klein sich ergeben. Um diese Verminderung von a annähernd zu bestimmen, kann folgende Ueberlegung dienen:

In den Lösungen des Kamphers in Amylalkohol sind q % Lösemittel neben p % aktivem Stoff; und es ist $p + q = 100$. Ist $p = o$, so erhält man den reinen Alkohol, welcher bei einer Länge der Beobachtungsröhre von 100 mm eine Ablenkung

$$a = -0{,}718^{o}$$

zeigte. Wächst nun p, so muss q abnehmen, und man kann annehmen, dass in demselben Masse auch der Einfluss des Drehungsvermögens vom Amylalkohol sich vermindert. Es verhält sich also:

$$100 : 0{,}718^{o} = (100 - p) : x^{o}.$$

Nun ist $100 - p = q$, folglich ist $x = \frac{q\ 0{,}718}{100}$ d. h. um diese Grösse erscheint der Ablesungswinkel a der einzelnen Mischungen in einer Röhre von 100 mm zu klein.

Obgleich das Verfahren nicht ganz genau ist, so genügt es doch für den vorliegenden Fall, da es sich nur um kleine Grössen handelt.

Die graphische Darstellung ergab eine Kurve, welche in ihrem Verlaufe eine den übrigen entgegengesetzte Krümmung zeigt. Ihre Verlängerung erreicht die Ordinatenachse in einem bedeutend tieferliegenden Punkte als die übrigen Alkohole. Aus einer aufgestellten Berechnung nach der Formel

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

folgt die Interpolationsgleichung, welche sich dem Verlaufe gut anschliesst.

Der gefundene Wert für A_D

$$A_D = 52{,}2^{o}$$

der das wahre specifische Drehungsvermögen des aktiven Stoffes angeben soll, zeigte, wie erwartet, eine erhebliche Abweichung gegenüber allen anderen Werten für A_D. Der Grund liegt wohl in dem entgegengesetzten Rotationsvermögen von Kampher und Amylalkohol.

Ein Versuch, das Drehungsvermögen des Amylalkohols zu zerstören durch sechsstündiges Erhitzen mit festem Aetzkali [14]) in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 170 °C misslang. Es entstand eine dunkelbraune Flüssigkeit, dienach dem Abdestillieren und Trocknen durch gebrannten Kalk einen Amylalkohol lieferte, der unter denselben Umständen wie vorhin immer noch eine Ablenkung von $(a) = -0{,}65^0$ ergab. Die weiteren Versuche mit diesem Alkohol wurden nun aufgegeben, da wohl ein absolut inaktiver Alkohol, der allein ein brauchbares Resultat liefern konnte, schwerlich auf diesem Wege zu erwarten war.

	in Luft	luftleer
I. Kampher	3,7747 gr	3,7787 gr
Lösung 1	19,5235 gr	19,5487 gr

sp. G. $d\ \frac{20}{4}$ 0,83651
Kampher 19,329%
Amylalkohol 80,671%

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob Winkel	16,305°	16,305°
Nullpunkte	2,345°	2,375°
	13,960°	13,930°

a^1 13,945°
+ 2 x 1,158°
a = 15,103°

$(a)_D = 46{,}725^0$

	in Luft	luftleer
II. Kampher	4,9238 gr	4,9290 gr
Lösung 2	19,7876 gr	19,8129 gr

sp. G. $d\ \frac{20}{4}$ 0,84417
Kampher 24,878 %
Amylalkohol 75,122 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	21,165°	21,195°
Nullpunkte	2,345°	2,375°
	18,820°	18,820°

a^1 18,820°
+ 2 x = 1.078°
a = 19,898°

$(a)_D = 47{,}397^0$

	in Luft	luftleer
III. Kampher	8,6908 gr	8,7001 gr
Lösung 3	27,5888 gr	27,6236 gr

[14]) L Borucki: „Ueber den optisch aktiven Amylalkohol" (Inaugural Dissertation Berlin 1886; p 35.)

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,85309
Kampher 31,495 %
Amylalkohol 68,505 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	27,245°	27,265°
Nullpunkte	2,355°	2,375°

$a^1 = 24{,}890°$
$+ 2x = 0{,}983°$
$a = 25{,}873°$

$(a)_D = 48{,}172°$

	in Luft	luftleer
IV. Kampher	7,4153 gr	7,4232 gr
Lösung 4	19,9663 gr	19,9958 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,86157
Kampher 37,124 %
Amylalkohol 62,876 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	32,510°	32,590°
Nullpunkte	2.320°	2,350°
	30,190°	30,240°

$a^1 = 30{,}215°$
$+ 2x = 0{,}902°$
$a = 31{,}117°$

$(a)_D = 48{,}668°$

	in Luft	luftleer
V. Kampher	9,4386 gr	9,4487 gr
Lösung 5	20,6618 gr	20,6932 gr

sp G. d $\frac{20}{4}$ 0,87389
Kampher 45,661 %
Amylalkohol 54,339 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	40,953°	40,880°
Nullpunkte	2,305°	2,300°
	38,648°	38,580°

$a^1 = 38{,}614°$
$+ 2x = 0{,}780°$
$a = 39{,}394°$

$(a)_D = 49{,}387°$

	in Luft	luftleer
VI. Kampher	9,3517 gr	9,3617 gr
Lösung 6	18,0350 gr	18,0570 gr

sp. G. d $\frac{20}{4}$ 0,8832
Kampher 51,845 %
Amylalkohol 48,155 %

	I. Halbkreis	II. Halbkreis
Beob. Winkel	47,355 °	47,430 °
Nullpunkte	2,355 °	2,375 °
	45,000 °	45,055 °

$a^1 = 45{,}028\,^\circ$

$+ 2x = 0{,}690\,^\circ$

$a = 45{,}718\,^\circ$

$(a)_D = 49{,}944\,^\circ$

Lösung	Kampher p.	Amylalkohol q.	Specif. Gewicht $d\ \frac{20}{4}$	Koncentration c.	Ablenkung für L = 199,9 mm. α	$(\alpha)_D$
1	19,329	80,671	0,8365	16,169	15,103 °	46,725 °
2	24,878	75,122	0,8442	21,001	19,898 °	47,397 °
3	31,495	68,505	0 8531	26,868	25,873 °	48,172 °
4	37,124	62,876	0,8616	31,985	31.117 °	48,668 °
5	45,661	54,339	0,8739	39,904	39,394 °	49,387 °
6	51,845	48,155	0,8832	45,791	45,718 °	49,944 °

Die Gleichung

$$(a)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

liefert folgenden Wert aus Lösung 6, 4, 2:

$$(a)_D = 52{,}1967 - 0{,}016225\,q - 0{,}00063454\,q^2.$$

Aus derselben ergeben sich die Interpolationswerte:

Lösung	Amylalkohol q	$(a)_D$ beobachtet	$(a)_D$ berechnet	Differenz
1	80,671	46,725 °	46 758 °	+ 0,033 °
3	68,505	48,172 °	48,107 °	— 0,065 °
5	54,339	49,387 °	49,441 °	+ 0,054 °

Wird in der Interpolationsgleichung gesetzt

$q = 0$ so ist $(a)_D = 52{,}2\,^\circ$ und

$q = 100$ so ist $(a)_D = 44{,}23\,^\circ$.

Für die Koncentration ergiebt die Gleichung:

$$(a)_D = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}\,c + \mathfrak{C}\,c^2$$

den Wert:

$$(a)_D = 44{,}3357 + 0{,}165494\,c - 0{,}00093944\,c^2:$$

Wird hierin $c = 100$ gesetzt, so folgt der Wert

$$(a)_D = 51{,}49^\circ.$$

Vergleichende Zusammenstellung der gefundenen Interpolationsformeln:

I. Fettsäuren.

Ameisensäure: $(\alpha)_D = 55{,}4478 - 0{,}485372\,q + 0{,}00145209\,q^2$,

Essigsäure: $(\alpha)_D = 56{,}3253 - 0{,}14833\,q$,

Propionsäure: $(\alpha)_D = 56{,}412 - 0{,}096663\,q$,

Normale Buttersäure: $(\alpha)_D = 56{,}7374 - 0{,}085682\,q$,

Isovaleriansäure: $(\alpha)_D = 57{,}1528 - 0{,}125724\,q + 0{,}0010004\,q^2$,
Kapronsäure: $(\alpha)_D = 58{,}9038 - 0{,}168457\,q + 0{,}00127865\,q^2$,
Ameisensäure: $(\alpha)_D = 22{,}02774 + 0{,}119484\,c + 0{,}00227697\,c^2$,
Essigsäure($(\alpha)_D = 41{,}3293 + 0{,}15075\,c$.
Propionsäure: $(\alpha)_D = 46{,}7154 + 0{,}098949\,c$,
Normale Buttersäure: $(\alpha)_D = 48{,}1761 + 0{,}088794\,c$,
Isovaleriansäure: $(\alpha)_D = 54{,}5214 - 0{,}075212\,c + 0{,}0010725{\cdot}6\,c^2$,
Kapronsäure: $(\alpha)_D = 54{,}79005 - 0{,}089406\,c + 0{,}00139474\,c^2$.

II. Alkohole.

Methylalkohol: $(\alpha)_D = 54{,}572 - 0{,}233882\,q + 0{,}00089805\,q^2$.
Aethylalkohol: $(\alpha)_D = 55{,}0304 - 0{,}176258\,q + 0{,}00060044\,q^2$,
Propylalkohol: $(\alpha)_D = 55{,}392 - 0{,}15193\,q + 0{,}000407932\,q^2$,
Tertiärer Butylalkohol: $(\alpha)_D$ 55,5581 — 0,120573 q
Isobutylalkohol: $(\alpha)_D = 54{,}25244 - 0{,}101351\,q$,
Amylalkohol: $(\alpha)_D = 52{,}1967 - 0{,}016225\,q - 0{,}00063454\,q^2$,
Methylalkohol: $(\alpha)_D = 39{,}9178 + 0{,}088572\,c + 0{,}00070373\,c^2$,
Aethylalkohol: $(\alpha)_D$ 43,31433 + 0 0802841 c + 0,00047753 c^2,
Propylalkohol: $(\alpha)_D = 44{,}2492 + 0{,}0910344\,c + 0{,}00029796\,c^2$,
Tertiärer Butylalkohol: $(\alpha)_D = 43{,}8285 + 0{,}132322\,c$.
Isobutylalkohol: $(\alpha)_D = 44{,}3369 + 0{,}110581\,c$,
Amylalkohol: $(\alpha)_D = 44{,}3357 + 0.165494\,c - 0{,}00093944\,c^2$,

Betrachtet man die für alle Säuren und Alkohole, mit Ausschluss des Amylalkohols, abgeleiteten Interpolationsformeln, welche, wenn q gleich Null gesetzt wird, das wahre specifische Rotationsvermögen der activen Substanz ausdrücken, so zeigt sich, dass die Werte für A trotz der bedeutenden Extrapolationen von 35,9% bezeihungsweise 60,9% bis zur Ordinatenachse noch ziemlich mit einander übereinstimmen. Die vorhandene Verschiedenheit unter den einzelnen Werten für A ist erklärlich, denn es standen fast überall nur Lösungen mit ungefähr 50% aktiver Substanz als stärkste Koncentration zur Verfügung.

Berücksichtigt man indessen, diesen immerhin mässigen Schwankungen von A gegenüber, die grosse Anzahl der angestellten Versuche, so ist man wohl berechtigt, das wahre specifische Drehungsvermögen des Kamphers, welches aus sämmtlichen Werten für A abgeleitet wurde, bei einer mittleren Abweichung von $\pm$ 0,39 ° gleich $A_D = 55{,}98$ ° zu setzen Dieser Wert stimmt mit dem vom Prof. Landolt bei Gelegenheit seiner Untersuchungen mit Kampher gefundenen Resultate $A_D = 55{,}4$ ° nahe überein, wobei der geringe Unterschied von 0,58 ° mit den verschiedenen Reinigungsmethoden des Kamphers zusammenhängen dürfte.

Werte für A.

I. erhalten aus den Säuren.		II. erhalten aus den Alkoholen.	
Ameisensäure	55,448 o	Methylalkohol	54,572 o
Essigsäure	56,325 o	Aethylalkohol	55,030 o
Propionsäure	56,412 o	Propylalkohol	55,392 o
Buttersaure	56,737 o	Tert. Butylalkohol	55,558 o
Valeriansäure	57,153 o	Isobutylalkohol	54,252 o
Kapronsäure	58,904 o		274,804:5
	340,979:6	Das Mittel ist	
Im Mittel ergiebt sich		$A_{II} = 54{,}96$ °.	
$A_I = 56{,}83$ o.			

Bei der Vergleichung des allgemeinen Verhaltens der Säuren und Alkohole macht sich bemerkbar, dass alle aus den Lösungen der Säuren abgeleiteten Werte für A grösser sind, als diejenigen der den Säuren entsprechenden Alkohole; dieser Unterschied zeigt sich deutlich in den Durchschnittswerten für A aus den beiden Versuchsreihen, welche für

Säuren $A_D = 56{,}83^0$, für
Alkohole $A_D = 54{,}96^0$ ergeben,

also eine Differenz $= 1{,}87^0$ aufweisen.

Ferner ist zu beachten, dass in beiden Reihen auf gleiche Weise die Werte für A mit zunehmendem Molekulargewicht des Lösungsmittels wachsen und zwar um so langsamer, je höher das Molekulargewicht in dem Lösemittel steigt. Greift man zur Probe die Werte von $(\alpha)_D$ mit 50 % Kamphergehalt (s. unten) heraus, welche sich genau bestimmen lassen, da sie meist innerhalb oder doch sehr dicht an den durch Versuchen festgestellten Kurvenstrecken liegen, so tritt das stetig langsamer werdende Wachsen von $(\alpha)_D$ besonders klar hervor.

Lösemittel	Lösung mit 50 % Kampher	Lösemittel	Lösung mit 50 % Kampher
Ameisensäure	$(\alpha)_D = 34.81^o$	Methylalkohol	$(\alpha)_D = 45.12^o$
Essigsäure	$(\alpha)_D = 48{,}91^o$	Aethylalkohol	$(\alpha)_D = 47{,}72^o$
Propionsäure	$(\alpha)_D = 51{,}58^o$	Propylalkohol	$(\alpha)_D = 48{,}82^o$
Buttersäure	$(\alpha)_D = 52{,}45^o$	Isobutylalkohol	$(\alpha)_D = 49{,}18^o$
Valeriansäure	$(\alpha)_D = 53{,}37^o$	Tert.Butylalkoh.	$(\alpha)_D = 49{,}53^o$
Kapronsäure	$(\alpha)_D = 53{,}68^o$		

Je niedriger das Molekulargewicht des Lösemitels ist, desto stärker wirkt dasselbe verändernd auf das specifische Drehungsvermögen des Kamphers ein; dieses beweisen deutlich die Differenzen zwischen den Grenzwerten $q = o$ und $q = 100$, die bei den Säuren zwischen Ameisen- und Buttersäure von $34{,}02^0$ bis $8{,}57^0$ sich vermindern, bei den Alkoholen zwischen Methyl- und Isobutylalkohol von $14{,}41^0$ auf $10{,}13^0$ herabgehen.

I. Säuren.

Lösungsmittel	Drehung des reinen Kamphers $q = 0$	Drehung des Kamph. in unendlicher Verdünnung $q = 100$	Differenz zwischen beiden
Ameisensäure	$55{,}45^0$	$21{,}43^0$	$34{,}02^0$
Essigsäure	$56{,}33^0$	$41{,}49^0$	$14{,}84^0$
Propionsäure	$56{,}41^0$	$46{,}75^0$	$9{,}66^0$
Buttersänre	$56{,}74^0$	$48{,}17^0$	$8{,}57^0$
Valeriansäure	$57{,}15^0$		
Kapronsäure	$58{,}90^0$		

II. Alkohole.

Lösungsmittel	Drehung des reinen Kamphers $q = 0$	Drehung des Kamph. in unendlicher Verdünnung $q = 100$	Differenz
Methylalkohol	$54{,}57^o$	$40{,}16^0$	$14\,41^o$
Äthylalkohol	$55{,}03^o$	$43{,}41^0$	$11{,}62^o$
Propylalkohol	$55{,}39^o$	$44{,}28^0$	$11{,}11^o$
Tert. Butylalkohol	$55{,}56^0$	$43{,}50^0$	$12{,}06^o$
Isobutylalkohol	$54{,}25^0$	$44{,}12^0$	$10{,}13^o$

Es zeigt sich weiter, dass je geringer das Molekulargewicht im Lösungsmittel ist, desto stärker die Abweichung der gefundenen Kurve von der geraden Linie wird. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt des Lösemittels wird die Krümmung schwächer, so dass die Essigsäure annähernd mit einer Graden zusammenfällt, nur nach der Seite, welche der verdünntesten Lösung entspricht, zeigt sie eine leichte Aufwärtskrümmung. Bei den höher konstituierten Lösungsmitteln nimmt diese Krümmung wieder zu und tritt bei der Valeriansäure, wie bei der Kapronsäure sehr charakteristisch auf. (Vgl. Tafel I.)

Bei den Alkoholen kommt dieser verschiedenartige Verlauf der Kurven weniger zur Geltung, da sie sämmtlich ihrer Lage nach dicht gedrängt, auf beiden Seiten neben der Essigsäure herlaufen und überhaupt nur schwache Krümmung zeigen. Doch auch hier besitzt die Kurve des Methylalkohols die stärkste Krümmung, die sich bei den folgenden Alkoholen immer mehr verflacht, so dass der Isobutylalkohol völlig mit einer geraden Linie zusammenfällt. (Vgl. Tafel II.)

Die aus den Berechnungen abgeleiteten Werte für die Konstanten B, zeigen ihrerseits in beiden Versuchsreihen, dem Verhalten von A entgegengesetzt, vorzugsweise eine anfänglich starke, dann schwächer werdende Verminderung bei steigendem Molekulargewicht der Lösungsmittel. Doch ist bei der Verschiedenheit der Formeln

$$(\alpha)_D = A + B\,q \quad \text{und}$$
$$(\alpha)_D = A + B\,q + C\,q^2$$

diese Gesetzmässigkeit nicht überall bemerkbar. (Vgl. S. 59—60.

Auch die Konstanten C zeigen, wenigstens bei den Alkoholen, ein ähnliches Verhalten wie die Konstanten B. (Vgl. S. 60).

Thesen.

I.

Auf das specifische Drehungsvermögen eines aktiven Körpers üben Lösungsmittel einen verschiedenen Einfluss aus; jedoch bleibt derselbe innerhalb einer homologen Reihe annäherend konstant.

II.

Die specifische Drehung eines aktiven Körpers kann bei steigender Verdünnung mit einer indifferenten Flüssigkeit eine Verminderung und nachher eine Vermehrung erleiden.

III.

Eine synthetische Darstellung aktiver organischer Körper ist möglich.

VITA.

JOHANNES VOGEL natus sum Berolini a. d. XII Cal. August anno MDCCCLXV patre Alberto matre Maria e gente Bollhagen, quos adhuc vivos summa qua decet pietate amplector.

Fidei addictus sum evangelicae. Gymnasium reale hujus urbis cui nomen est regio frequentavi. Maturitatis testimonio instructus inter cives universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis receptus sum. Anno sequenti ibidem officio militari satisfeci. Studio me dedi rerum naturalium imprimis chemiae et physicae.

Scholis interfui virorum illustrissimorum: Du Bois-Reymond, Dilthey, Finkner, Freund, v. Gizycki, Hayduck, A. W. v. Hofmann, Jastrow, Jessen, Knoblauch, Kundt, Landolt, Rammelsberg, F. E. Schulze, Weinstein, Wichelhaus, quibus viris doctissimis optime de me meritis gratias ago quam maximas, prae ceteris praeceptori carissimo H. Landolt, qui in studiis chemiae benignissime liberalissimeque me adjuvit.